

UNIVERSITE KASDI MERBAH -OUARGLA-
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique



Mémoire de MASTER académique
Domaine : Science de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

**Etude des propriétés structurales et morphologiques
des couches minces de TiO_2 élaborées
par procédé sol-gel**

Présenté par :
Selma NADJEMI

Soutenu publiquement le 19 Juin 2023

Devant le jury :

Rabah	BOUANANE	M.A.A UMK Ouargla	Président
Sebti	KHODJA	M.C.A UMK Ouargla	Examineur
Mohamed	ATOUI	M.C.A UMK Ouargla	Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Je voudrais dédier ce modeste travail,

À ma tendre mère REKIA et mon très cher père AHMED

À mes sœurs : Zahia ; Khadidja

À mes frère : Toufik ; Mohamed Taher

À mes chers amis.

*Et à tous ceux qui me sont chers et qui m'ont aidé à la
réalisation de ce travail.*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à mon encadreur Monsieur Mohamed ATOUI, maître de conférences A à l'Université de Ouargla, pour l'opportunité qu'il m'a offerte en me proposant ce travail et de l'avoir dirigé très judicieusement. Je tiens à lui témoigner mon immense gratitude pour m'avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Bien évidemment, j'adresse mes remerciements à Monsieur Rabah BOUANANE pour avoir présidé mon Jury de mémoire et à Monsieur Sebti KHODJA pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être l'examineur de ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Tahar TOUAM, Professeur de physique à l'Université d'Annaba, pour les travaux de caractérisation morphologique de nos échantillons.

Nos remerciements vont également à Monsieur Azeddine CHELOUCHE, Professeur de physique à l'Université de Bejaia, pour les échantillons et les caractérisations structurales de nos échantillons.

Je remercie chaleureusement mes enseignants pour tout l'enseignement et le savoir qu'ils m'ont prodigué et pour tous les bons moments passés avec eux pendant ces cinq années d'études.

Une reconnaissance particulière à tous nos collègues pour leur encouragement ininterrompu, en particulier Mademoiselle Cherifa GUERROUT, Mademoiselle Hadjer BOUHLIG et Mademoiselle Nesrine MEKKAOUI. Un grand remerciement à El-Allia HAMDI et Abderraouf GURROUT, pour leur aide précieuse.

Enfin, une pensée particulière à nos familles, à nos amis, et à tous ceux qui nous ont soutenu pendant nos études et surtout lors de la réalisation de ce travail de mémoire

ملخص

في بحثنا هذا تم تحضير شرائح رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الغيرالمبلورة و المبلورة في طور الأناتاز (Anatase) بخصائص واعدة للتطبيقات الضوئية بطريقة السول-جل (Sol-gel). تم حل رباعي إيزو بروبو أكسيد التيتانيوم (TTIP) في الإيثانول، المحلول الناتج حل في خليط من ماء/إيثانول بنسبة تحلل معينة. تم ترسيب المحلول الأخير بطريقة الغمس-السحب "Dip-coating" على صفائح من الزجاج. الطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها عولجت لمدة ساعة تحت درجات حرارة مختلفة. مفعول المعالجة الحرارية على الخصائص البنيوية والمورفولوجية للشرائح الرقيقة المحضرة برباعية الطبقات قد تم دراسته باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، مطياف رامان، مطياف الأشعة فوق الحمراء FTIR و مجهر المسح الإلكتروني (MEB). وقد بينت النتائج أن جميع الشرائح التي عولجت تحت درجة $300^{\circ}C$ ليست بلورية البنية بخلاف الشرائح التي عولجت تحت درجة حرارة مرتفعة حيث أظهرت بنية بلورية مناسبة للطور الأناتاز. أظهرت التحاليل التي أجريت عن طريق المجهر (MEB) أن حجم الحبيبات ومورفولوجية الشرائح قد تأثرت بدرجة حرارة العلاج.

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة (TiO_2)، السول-جل، الخصائص البنيوية، مطياف رامان، مطياف، الخصائص المورفولوجية.

ABSTRACT:

In this work, amorphous and crystallized anatase titanium dioxide (TiO_2) thin films with promising properties for photonic applications were synthesized by sol-gel process. Titanium tetraisopropoxide (TTIP) was dissolved in ethanol, and then hydrolyzed by adding a water/ethanol mixture with a controlled hydrolysis ratio. The resulting sol was deposited by dip-coating method on a glass substrate. The obtained films were annealed for one hour at different heat treatment temperatures. Effects of heat treatment temperatures on the structural, morphological properties of multilayer films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that all as deposited TiO_2 thin films and those annealed at $300^{\circ}C$ were amorphous, whereas the films heat-treated at higher temperature exhibit XRD patterns corresponding to the anatase phase. The latter is being consistent with Raman and FTIR characterizations. From the analyses made on the SEM micrographs, it was revealed that grain size, morphology of the films were affected by heat treatment temperature.

Keywords: TiO_2 thin films, Sol-Gel, Microstructural properties, Raman Spectroscopy morphological properties.

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) amorphes et cristallisées sous la phase anatase et ayant des propriétés prometteuses pour des applications en photonique ont été synthétisées par le procédé sol-gel. Le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) a été dilué dans de l'éthanol puis hydrolysé par un mélange eau/éthanol avec un taux d'hydrolyse contrôlé. Le sol résultant a été déposé par la méthode du trempage-retrait "dip-coating" sur des substrats en verre. Les couches minces obtenues ont subi un traitement thermique d'une heure à différentes températures. L'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et morphologiques des films multicouches a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman (RS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus indiquent que tous les films non recuits ou recuits à 300°C sont amorphes tandis que ceux recuits à des températures plus élevées présentent des diffractogrammes X correspondant à la phase anatase. Cette dernière est en conformité avec les résultats révélés par les spectroscopies Raman et FTIR. Les analyses effectuées par MEB ont montré que la taille des grains et la morphologie des films ont été affectées par la température de recuit.

Mots clés: Couches minces de TiO_2 , Sol-gel, propriétés structurales, spectroscopie Raman, propriétés morphologiques.

Table des matières

	Page
INTRODUCTION GENERALE	08
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE (TiO₂)	
I.1 PRESENTATION DU DIOXYDE DE TITANE	11
I.2 PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO₂	11
I.2.1 Principales phases	12
I.2.2 Stabilité thermodynamique des phases	15
I.2.3 Structure électronique des phases.....	17
I.3 PROPRIETES OPTIQUES DU TiO₂	18
I.4 PROPRIETES ELECTRIQUES DU TiO₂	19
I.5 APPLICATIONS DU TiO₂	20
I.6 METHODES DE DEPOTS DE COUCHES MINCES	21
I.6.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	22
I.6.2 Pulvérisation chimique réactive (pyrolyse de spray).....	23
I.6.3 Pulvérisation cathodique (Sputtring).....	24
I.6.4 L'ablation laser pulsé.....	25
I.7 CONCLUSION.....	26
CHAPITRE II : LE PROCEDE SOL-GEL	
II.1 PRINCIPE GENERAL	24
II.1.1 Le sol.....	24
II.1.2 Le gel	25
II.2 LES PRECURSEURS	26
II.3 MECANISMES REACTIONNELS	27
II.3.1 L'hydrolyse.....	27
II.3.2 La condensation.....	27
II.4 PARAMETRES MIS EN JEU DANS LE PROCEDE SOL-GEL	28
II.4.1 La température.....	28
II.4.2 La nature de l'alcoxyde et sa concentration.....	28
II.4.3 Le solvant.....	29

II.4.4 Le taux d'hydrolyse.....	29
II.4.5 La nature des ligands et additifs.....	30
II.4.6 Le pH du sol (choix du catalyseur).....	30
II.5 TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL.....	31
II.5.1 La centrifugation (spin-coating).....	32
II.5.2 Le trempage-retrait (dip-coating).....	33
II.6 DENSIFICATION DES COUCHES MINCES.....	34
II.6.1 Le séchage des couches minces.....	34
II.6.2 Le recuit des couches minces.....	34
II.7 PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCÉDE SOL-GEL.....	34
II.8 CONCLUSION.....	35

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO₂	38
III.1.1 Préparation des sols de TiO ₂	38
III.1.2 Dépôt des couches minces de TiO ₂ par dip-coating	39
III.1.3 Traitement thermique des couches minces	40
III.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE TiO₂	41
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	43
III.2.2 Spectroscopie Raman	44
III.2.3 Spectroscopie FTIR	47
III.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
III.3 CONCLUSION	49

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 CARACTERISATION STRUCTURALE	49
IV.1.1 Caractérisation avec DRX.....	52
IV.1.2 Caractérisation avec Spectroscopie Raman.....	53
IV.1.2 Caractérisation avec Spectroscopie FTIR.....	53
IV.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE (MEB).....	50
IV.4 CONCLUSION	55
CONCLUSION GENERALE	57

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	- Motif de base des principales phases de TiO ₂	12
Figure I.2	- Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert	13
Figure I.3	- Structure de la phase anatase (Ti en bleu, O en rouge).	14
Figure I.4	- Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu)	15
Figure I.5	- Evolution de l'enthalpie en fonction de la taille des nanocristaux anatase (trait gras), rutile (trait rouge) et de la brookite (pointillés).	16
Figure I.6	- Stabilité thermodynamique des phases TiO ₂ anatase et rutile obtenue par modélisation : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.	17
Figure I.7	- Structure électronique schématique de TiO ₂ anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions.	18
Figure I.8	- Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.	19
Figure I.9	- Résistivité en fonction de 1000/T, enregistrés pour les films anatase (A1) et Rutile (R1) à différents états de réduction sous vide : (1) après dépôt, (2) réduit pendant 2h à 400°C et (3) réduit pendant 2h à 450°C.	20
Figure I.10	- Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes.	22
Figure I.11	-Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique réactive.	23
Figure I.12	- Schéma du principe de fonctionnement de pyrolyse de spray.	24
Figure I.13	- Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique réactive.	25
Figure I.14	- Schéma du principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé.	26
Figure II.1	-Schéma représentant les étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel.	26
Figure II.2	-Différents assemblages possibles des amas polymériques, suivant le type de catalyse.	31
Figure II.3	-Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel: Trempage-retrait	32

Figure II.4	(Dip-cating), Centrifugation (Spin-coating). - Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).	33
Figure III.1	-Schéma de préparation des couches minces de TiO ₂ .	39
Figure III.2	-Photographie du dispositif de trempage retrait.	41
Figure III.3	-Programme de traitement thermique des échantillons.	42
Figure III.4	-Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	43
Figure III.5	-Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.	44
Figure III.6	- Spectroscopie Raman.	45
Figure III.7	- Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibratoire.	45
Figure III.8	- Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.	46
Figure III.9	- Principe du microscope électronique à balayage.	47
		48
Figure IV.1	-Diffractogrammes RX des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à différentes températures.	49
Figure IV.2	- Spectres Raman des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à différentes températures.	50
Figure IV.3	- Spectres FTIR des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à différentes températures.	51
Figure IV.4	- Micrographies MEB des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à des températures : (a) 500°C et (b) 600°C	52

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	- Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane.	15
Tableau II.2	-Produits obtenus suivant les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation.	29

Liste des symboles

MEB	microscope électronique à balayage
Å	Angstrom
ρ_{A0}	la masse initiale de solvant
e	le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
E_g	L'énergie du gap optique
LPCVD	Low pressure Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur à base pression)
ρ_A	la masse du solvant évaporé par unité de volume
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition(dépôt chimique en phase vapeur par organo-métalliques)
PLD	Pulsed Laser Deposition (dépôt par laser pulsé)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma)
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
ν	La fréquence
Sa	Solution en référence à l'alcoxyde
Se	Solution en référence à l'eau
FTIR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
TTIP	Titanium Tetra Iso-Propoxyde (tétra iso-propoxyde de titane)
UV	Ultra-Violet
V	Vitesse de retrait
DRX	Diffraction des Rayons X (X-Ray Diffraction)
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl)
E	Epaisseur du revêtement
N	Indice de réfraction
γ	Tension superficielle
P	Masse volumique
g	La gravité
λ	Longueur d'onde
η	Viscosité de la solution
ω	Vitesse angulaire de rotation du substrat
A	Coefficient d'absorption
γ_{LV}	la tension de surface liquide / vapeur
ρ	la masse volumique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le dioxyde de titane (TiO_2) a suscité une attention particulière durant ces dernières années, en raison de ses propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables. Le TiO_2 est peu onéreux, non toxique, biocompatible et chimiquement stable. Ayant une large bande interdite et un indice de réfraction élevé, il présente aussi une transmittance élevée dans les régions spectrales du visible et de l'infrarouge proche. Ces avantages ont fait du TiO_2 en couches minces, un matériau de choix dans plusieurs domaines d'application, notamment, la photocatalyse, les cellules photovoltaïques, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques et les senseurs de gaz.

Ces applications qui ont attisé l'intérêt mondial pour ce matériau, inspirent des recherches approfondies sur la méthode de synthèse dont dépendent la structure cristalline, la morphologie, la taille des particules, l'état de surface...etc. Ces caractéristiques mêmes influent sur les propriétés intrinsèques du matériau. En couches minces, c'est surtout la dimension nanométrique qui donne naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Ceci s'explique bien par le nombre croissant d'investigations sur les couches minces dont l'objectif est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'applications.

En effet, de nombreuses méthodes de dépôt classique telles que la pulvérisation cathodique (Sputtering), le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD), l'ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition : PLD), l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE) et le dépôt par sol-gel sont utilisées pour la synthèse des couches minces. En particulier, la méthode Sol-gel a émergé comme l'un des procédés les plus prometteurs car économique et efficace dans la production de films minces, transparents, homogènes et adaptés à une variété de substrats. En général, les conditions de préparation des films de TiO_2 par procédé sol-gel peuvent affecter fortement les propriétés physiques des films. Donc, il est nécessaire d'étudier systématiquement les propriétés structurales et morphologiques des films minces de TiO_2 élaborés par le procédé sol-gel en fonction des conditions de préparation. Il convient, dans ce cas, d'optimiser les paramètres de fabrication, principalement la température de recuit.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre à profit la méthode sol-gel pour la préparation de couches minces de TiO_2 sur des substrats de verre. Tout l'enjeu de ce travail réside dans le contrôle de la cristallinité et de la morphologie de surface des couches déposées afin de pouvoir réaliser des

composants de bonne qualité optique en vue d'être utilisées en photonique, notamment, dans le domaine de l'optique intégré.

Ce manuscrit est ainsi structuré en quatre chapitres :

Le chapitre (I) est consacré à une étude bibliographique présentant d'abord des généralités sur le dioxyde de titane, en particulier ses propriétés physiques et ses applications technologiques. Ensuite, une présentation sera faite sur les méthodes de dépôt de couches minces de TiO₂ les plus populaires et d'en finir avec une description suffisamment détaillée sur le procédé sol-gel.

Le chapitre (III) est dédié à la description du dispositif expérimental et des différentes étapes et conditions de synthèse qui ont permis l'obtention par la technique de trempage retrait "Dip-Coating" de diverses couches minces à étudier. Les techniques utilisées pour la caractérisation structurale et morphologique des échantillons synthétisés seront également décrites avec le protocole de mesure employé.

Les résultats expérimentaux obtenus font l'objet du chapitre IV. Nous discutons en particulier, l'effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de TiO₂. Une attention particulière a été prise pour montrer que nos matériaux sont des candidats prometteurs pour des applications en photonique.

Enfin, on termine avec une conclusion générale et des perspectives envisageables, quant à la poursuite et le développement de ce travail.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LE DIOXYDE

DE TITANE TiO₂

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE TiO_2

Dans ce chapitre nous donnons une description globale du matériau. Nous présentons dans ce cas les principales propriétés structurales et ses caractéristiques électriques et optiques de ce matériau. Nous évoquons également les différents domaines d'application, en particulier, ceux faisant intervenir ses propriétés physiques, chimiques et optiques dans diverses applications technologiques. La dernière partie de ce chapitre est consacré à la description des différents procédés utilisés pour la synthèse de ce matériau sous forme de couches minces.

I.1 PRESENTATION DU DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane est un matériau inorganique blanc, composé d'oxygène et de titane de formule TiO_2 présent dans la nature et fabriqué industriellement. Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique appelé William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite $FeTiO_3$. Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (l'ilménite) [1]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble, c'était le premier dioxyde de titane impur [2]. Séparément, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui donna le nom latin Titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane [1]. Plus de cent ans après, A.J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane. L'exploitation commerciale du TiO_2 débuté en 1919, et à la fin des années 30, il y'a eu 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde [3].

Le dioxyde de titane est utilisé en toute sécurité depuis près de 100 ans dans un nombre incroyable de produits variés. Il est valorisé pour ses propriétés non toxiques, non réactives et lumineuses, qui rehaussent en toute sécurité la blancheur et l'éclat de nombreux matériaux. Il présente une bonne adhérence, une excellente dureté mécanique, une bonne stabilité chimique, un fort indice de réfraction et une bonne transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherches.

I.2 PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO_2

I.2.1 Principales phases

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur qui se cristallise sous différentes formes de structures cristallines, mais nous présentons dans ce chapitre que les trois principales formes allotropiques telle que : le rutile, l'anatase et la brookite [4]. Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique, pour des raisons de préparation facile et avec un coût non élevé. Beaucoup de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été conduits sur ces deux polymorphes. Le manque de travaux sur la brookite est dû à la difficulté de synthèse dans les conditions de laboratoire. La structure de ces polymorphes est constituée d'octaèdres (TiO_6) et elle diffère par la distorsion et l'arrangement de ces derniers. Le motif est constitué d'un atome de titane occupant le site octaédrique entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre (figure I.1).

Figure I.1 : Les principales structures cristallines du TiO_2 :
(a) anatase, (b) rutile et (c) brookite.

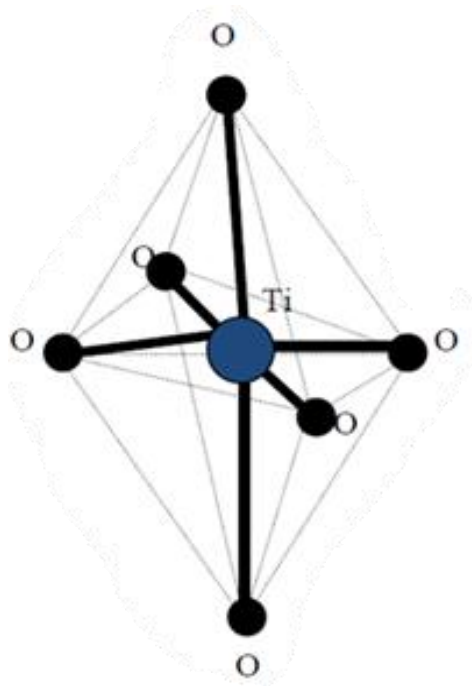


Figure I.1 : Motif de base des principales phases de TiO_2

La phase rutile:

Cette phase de TiO_2 est plus stable est obtenue à des températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$, elle est constituée d'une maille tétragonale qui comporte deux motifs TiO_2 . L'atome de titane est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, avec deux liaisons longues en position axiale et quatre liaisons courtes en position équatoriale (figure I.2). Les longueurs de ces liaisons Ti-O sont de $1,979\text{ \AA}$ et $1,945\text{ \AA}$, respectivement [5]. Chaque atome d'oxygène est relié à trois atomes de titane par l'intermédiaire d'une liaison longue et de deux liaisons courtes.

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, elle est stable à hautes températures et hautes pressions.

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, elle est stable à hautes températures et hautes pressions.

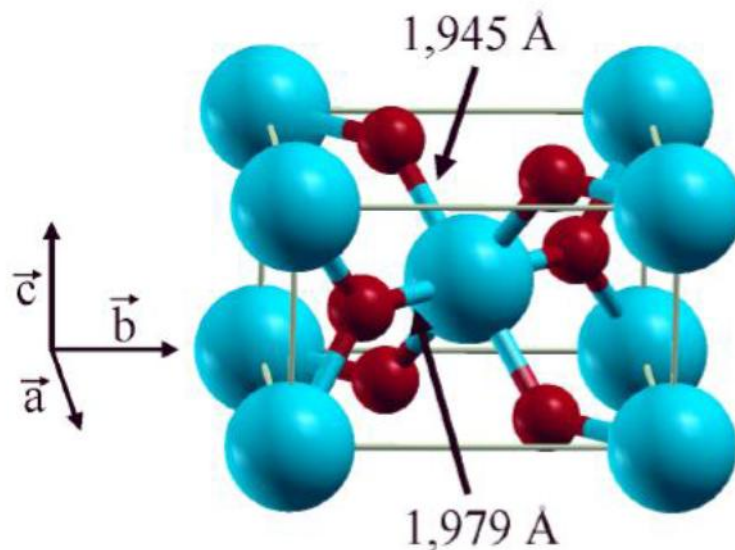


Figure I.2 : Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [6].

La phase anatase :

Cette phase est caractérisée par une maille tétragonale comprenant quatre motifs de TiO_2 qui se partagent leurs sommets (figure I.3). La coordination des atomes de Ti et O est identique à celle du rutile, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile, l'octaèdre est plus distordu avec des longueurs de liaison Ti-O de $1,978\text{ \AA}$ en position axiale et $1,933\text{ \AA}$ en position équatoriale [7].

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile.

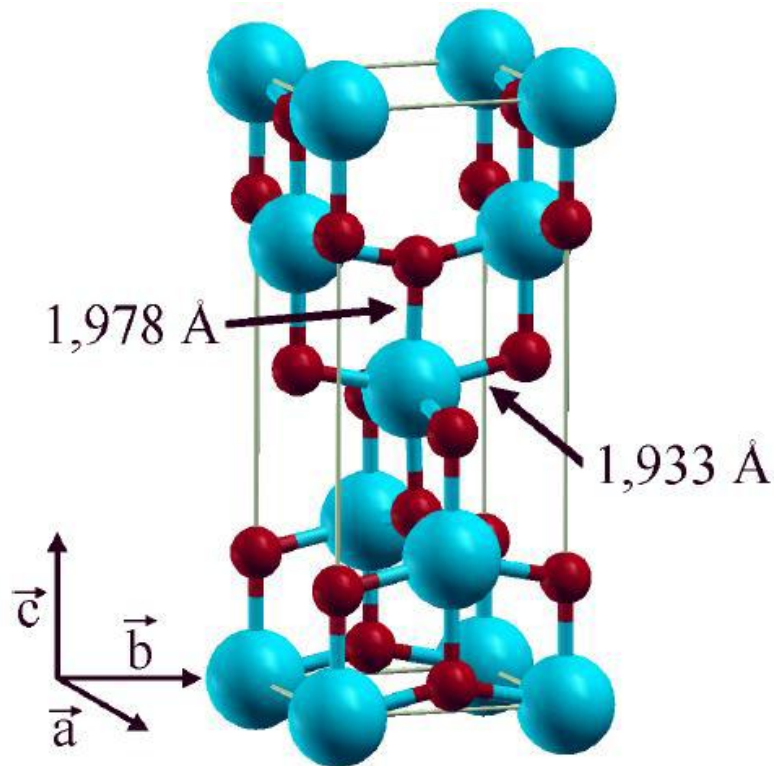


Figure I.3: Structure de la phase anatase (Ti en bleu, O en rouge) [7].

La phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 et qui représente la forme la plus rare de TiO_2 est la Brookite. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle est formée à hautes températures et sous des pressions élevées, mais restent plus basses que celle du rutile, environ qu'à $800^\circ C$ que la brookite se transforme en rutile. Son domaine de stabilité est limité, c'est pour cette raison que la plupart du temps elle est accompagnée soit d'anatase soit de rutile. Elle est caractérisée d'une maille orthorhombique avec une structure plus complexe. La coordination des atomes de Ti et O est identique à celle du rutile, mais l'octaèdre est plus distordu [8] (figure I.4).

La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la dureté et la densité, et jusqu'à l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée, car elle présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

Les principales caractéristiques cristallographiques des principales phases du dioxyde de titane sont regroupées dans le tableau I.1.

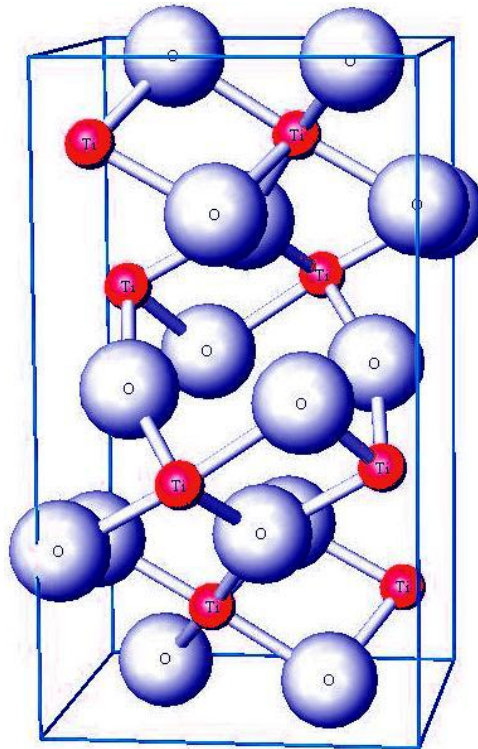


Figure I.4 : Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu) [8].

Tableau I.1: Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [9].

Phase Cristalline	Système	Molécules Par cellule	Densité (g/cm^3)	Groupe d'espace	Longueur de la liaison Ti-O (Å)
Rutile	Tétraгонаle	2	4,13	$P4_2/mnm$	1.949 1.980
Anatase	Tétraгонаle	4	3.79	$I4_1/amd$	1.9737 1.965
Brookite	Orthorhombique	8	3.99	$Pcab$	1,87 ~ 2,04

I.2.2 Stabilité thermodynamique des phases

Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est généralement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux. Banfield et al. [10] ont étudié la stabilité de différentes phases polymorphes de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions lors de réactions isochrones et isothermes. Banfield (Fig. I.5) a remarqué que pour des nanocristaux

de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. Dans le cas du passage anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée expérimentalement dans cette étude est de 16 nm. La taille critique de transition de phase déterminée par le calcul théorique à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [11]. Les deux approches mènent à des tailles critiques de transition très proches.

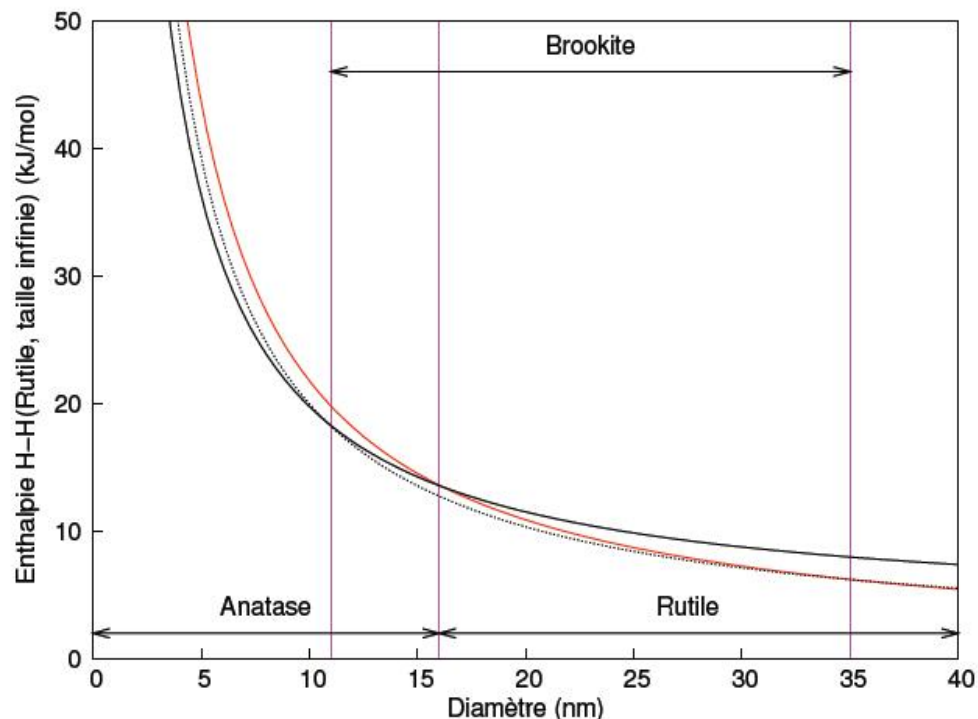


Figure I.5 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la taille des nanocristaux [12]: anatase (trait gras), rutile (trait rouge) et de la brookite (pointillés).

D'autre part, un autre élément est considéré comme deuxième facteur principal conditionnant la stabilisation des phases de TiO_2 , c'est l'état de surface des cristallites. Dans ce cas, Barnard et al [13] ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile est fonction de l'état de surface des nanocristaux. En effet, Lorsque l'anatase est déjà présente et si les cristallites sont recouvertes d'une couche d'eau adsorbée ou de groupements hydroxyles, la transition anatase-rutile se situe aux alentours de 15nm (Figure I.6.b). En l'absence de cette couche d'hydratation, la valeur limite de la taille est ramenée à 9,5 nm (Figure I.6.a).

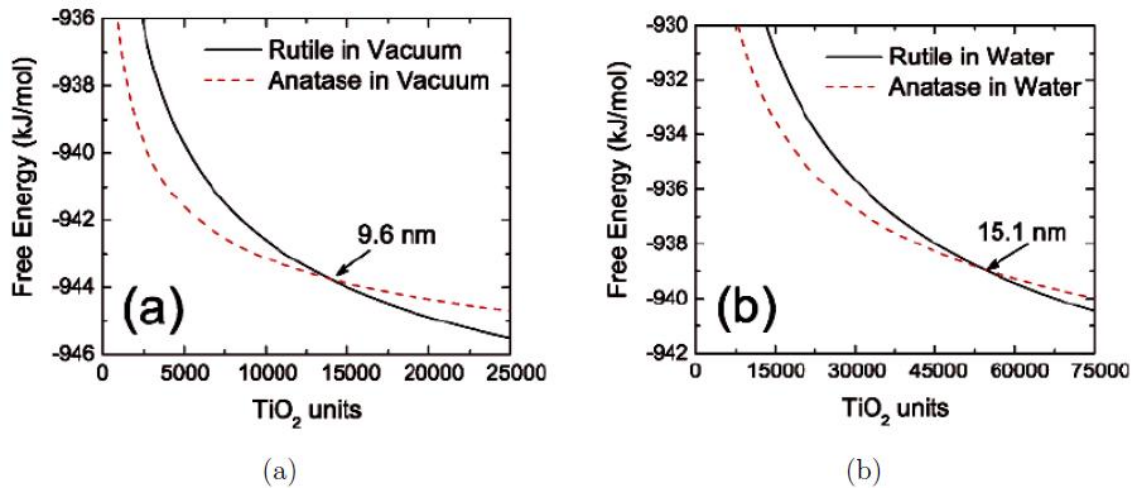


Figure I.6 : Stabilité thermodynamique des phases TiO_2 anatase et rutile obtenue par modélisation : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée [13].

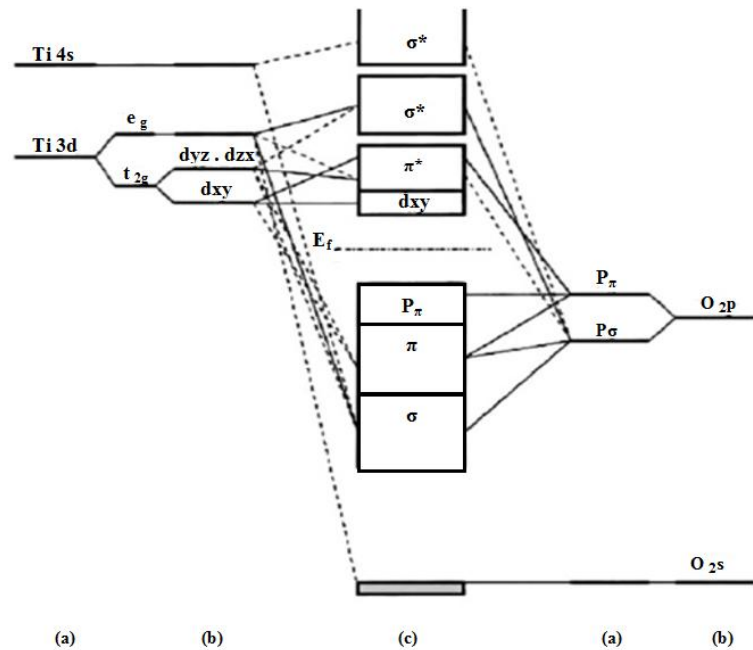
Une étude analogue montre l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la transition anatase/rutile. En jouant sur le pH du milieu réactionnel initial, on montre que plus les conditions sont du côté acide, plus la phase anatase est stabilisée. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide contre 7 nm pour une surface basique [14]. Il est également possible d'augmenter la température de traitement, ce qui conduit à une déshydratation favorable à la transition de phase.

I.2.3 Structure électronique des phases

Les distinctions entre les mailles cristallines des trois polymorphes du TiO_2 conduisent à des structures électroniques différentes. On peut considérer les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO_6 . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour.

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales $2p$ des atomes d'oxygène (d'où la notation $p\pi$), tandis que le bas de sa bande de conduction est formé en grande partie par les orbitales $3d$ des atomes de titane (d'où la notation d). La figure I.7 présente en détails les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase. Les traits en pointillés représentent des contributions faibles et les traits pleins les fortes contributions [14].

Figure I.7 : Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions [15].



I.3 PROPRIETES OPTIQUES DU TiO_2

Le TiO_2 est donc un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps optiques du rutile, de l'anatase et de la brookite sont respectivement 3,0 eV (411 nm), 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) [16, 17]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure I.8). Plusieurs études dans la littérature ont évalué les propriétés optiques du TiO_2 en adoptant des transitions directe ou indirecte de l'énergie du gap optique [18-20]. Yanfeng Gao et al ont obtenu des valeurs de l'énergie du gap optique de 3,20 pour une transition indirecte et de 3,63 eV pour une transition directe [21].

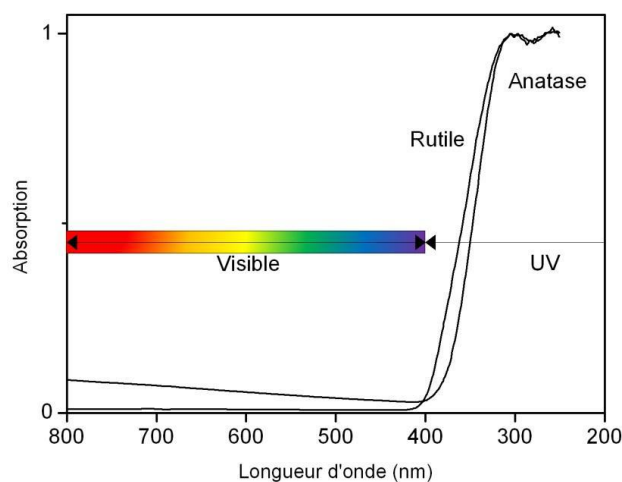


Figure I.8 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [22].

Les deux phases rutile et anatase ont un indice de réfraction élevé, surtout au voisinage du bord de l'absorption "l'absorption edge" (de 380 à 420 nm) ou on remarque une forte augmentation de l'indice. Pour le rutile l'indice de réfraction reste relativement stable à des longueurs d'onde plus

élevées jusqu'à $\lambda=3000$ nm ou il commence à diminuer de manière significative [23]. Les deux matériaux sont également biréfringent, ce qui signifie que pour le monocristallin, deux indices de réfraction sont mesurés, l'un ordinaire (n_o) et l'autre extraordinaire (n_e). Cependant pour un matériau polycristallin, on ne mesure qu'une valeur moyenne de l'indice de réfraction. Les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire rapportés dans la littérature pour les matériaux monocristallins sont respectivement de 2,65 et 2,9 pour le rutile à une longueur d'onde de 549 nm et de 2,49 et 2,56 pour l'anatase à 589 nm [23]. D'après Schiller [24], les indices de réfraction des films minces de rutile et anatase polycristallins, élaborés par pulvérisation cathodique à magnétron, sont respectivement de 2,73 et 2,34, tous deux mesurés à une longueur d'onde de 550 nm.

I.4 PROPRIETES ELECTRIQUES DU TiO_2

L'oxyde de titane et principalement dans ses formes cristallines anatase et rutile présente des propriétés électriques caractéristiques des semi-conducteurs classiques. Pour ces polymorphes, la conductivité électrique est modifiée pour des films minces sous stœchiométries déficitaires en oxygène TiO_x ($1,75 < x < 2$). Elle se voit augmenter nettement avec la stœchiométrie, passant de 10^7 et 10^{-3} S.cm⁻¹ à une conductivité de 1 et 10^2 S.cm⁻¹, respectivement pour les phases anatase et rutile [21, 25]. L'augmentation de la conductivité électrique peut être expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygènes et les ions Ti^{3+} , qui génèrent un excès d'électrons dans le matériau, augmentant ainsi le nombre de porteurs. Le TiO_x ($x < 2$) est un semiconducteur de type n dont les lacunes d'oxygènes agissent comme des donneurs d'électrons [25].

La nature de la conduction dans un matériau peut être déterminée par la modification de la conductivité (ou résistivité) en fonction de la température. En effet, il est connu que la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semi-conducteurs classiques. La figure I.9 montre la variation de la résistivité en fonction de $1000/T$, notée pour les films d'anatase et de rutile après un traitement thermique réducteur à 400 et 500°C sous vide. Après dépôt et sans traitement thermique, les deux films déposés ont une résistivité élevée et la conduction est thermiquement activée. Après réduction, la résistivité des films anatase est constante. Ce comportement est analogue à celui observé dans le silicium et le germanium fortement dopé et dégénéré [26]. Le comportement de la résistivité en fonction de la température pour le rutile n'est pas modifié par l'insertion de défauts et l'énergie d'activation est de l'ordre de 76 meV (400°C) et de 60 meV (450°C), valeurs proches de l'énergie d'ionisation déterminée dans le monocristal rutile réduit [27]. Le phénomène illustré sur la figure I.6 donne une indication sur le type de conduction dans les films anatase. La conduction tend vers celle

de type métallique quand la quantité des porteurs dépasse un certain niveau. Par contre, le rutile garde une conduction de type semi-conducteur même avec une grande concentration de porteurs. La structure et la composition du film influent sur les propriétés de conduction des films. Les différences de conductivité remarquées entre les deux matrices peuvent être interprétée par une mobilité des porteurs qui est plus élevée pour l'anatase ($\mu \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) par rapport au rutile ($\mu \sim 0,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$).

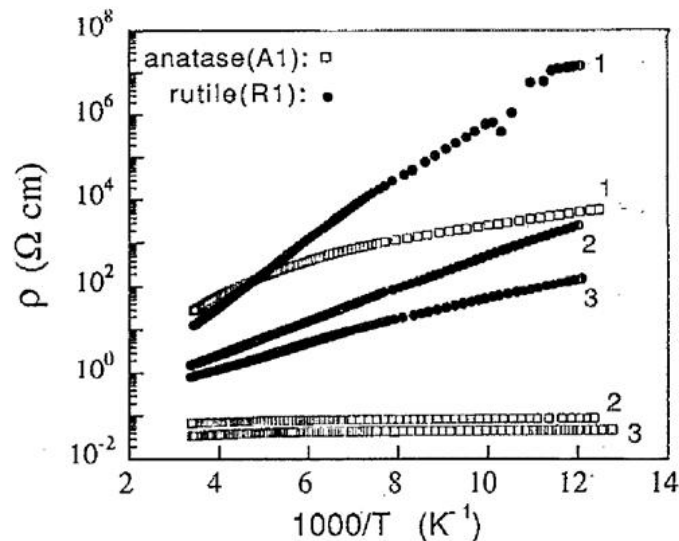


Figure I.9 : Résistivité en fonction de $1000/T$, enregistrés pour les films anatase (A1) et Rutile (R1) à différents états de réduction sous vide : (1) après dépôt, (2) réduit pendant 2h à 400°C et (3) réduit pendant 2h à 450°C [16].

I.5 APPLICATIONS DU TiO_2

Comme tous les oxydes des métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications dans plusieurs secteurs industriels. Particulièrement utilisé dans le domaine traditionnel comme pigment blanc dans les peintures, dans les textiles et dans le cosmétique [28], ou comme colorant dans les denrées alimentaires [29], le dioxyde de titane représente aujourd'hui un marché de plus de 18 milliards de dollars à travers le monde [30]. En effet, depuis que sa synthèse à l'état de couches minces est bien maîtrisée, il est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications, telles que le photovoltaïque pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles, la photocatalyse pour la purification de l'eau et de l'air et la super hydrophilie photo-induite pour les surfaces autonettoyantes (vitrage, fenêtre, murs, miroirs et lunettes antibuée etc.) [31-33]. Le dioxyde de titane apparaît également comme couche électrochrome produisant le changement de couleur (ex : vitrage intelligent, écrans digitaux) ou comme revêtement antireflet dans les cellules solaires et les verres ophtalmiques [34, 35].

Le TiO_2 est utilisé avec succès dans la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz ambiant [36]. Il apparait également comme matériau diélectrique intéressant pour la génération future des condensateurs, grâce à sa constante diélectrique élevée [28]. Sa non toxicité et sa biocompatibilité avec le corps humain font qu'il est utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [37]. Il trouve aussi, grâce à sa photoréactivité, des utilisations en médecine pour ses applications antibactériennes et thérapeutiques.

Les couches minces de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [38, 39] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [40, 41]. Les applications de TiO_2 concernent également les structures multicouches alternées (SiO_2 - TiO_2) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [42, 43]. Le TiO_2 est également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [44].

I.6 METHODES DE DEPOTS DE COUCHES MINCES

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Le terme « mince » est relatif, mais la plupart des techniques de dépôts permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche de quelques nanomètres. Les couches minces de dioxyde de titane sont réalisées en utilisant une grande variété de méthodes de synthèse, en raison de diverses applications de ce matériau. Selon la nature du processus, les techniques utilisées peuvent être scindées en deux catégories : dépôt par voie chimique et dépôt par voie physique. La classification des méthodes de dépôt des couches minces les plus répandues peut être représentée selon la façon indiquée dans la figure I.10.

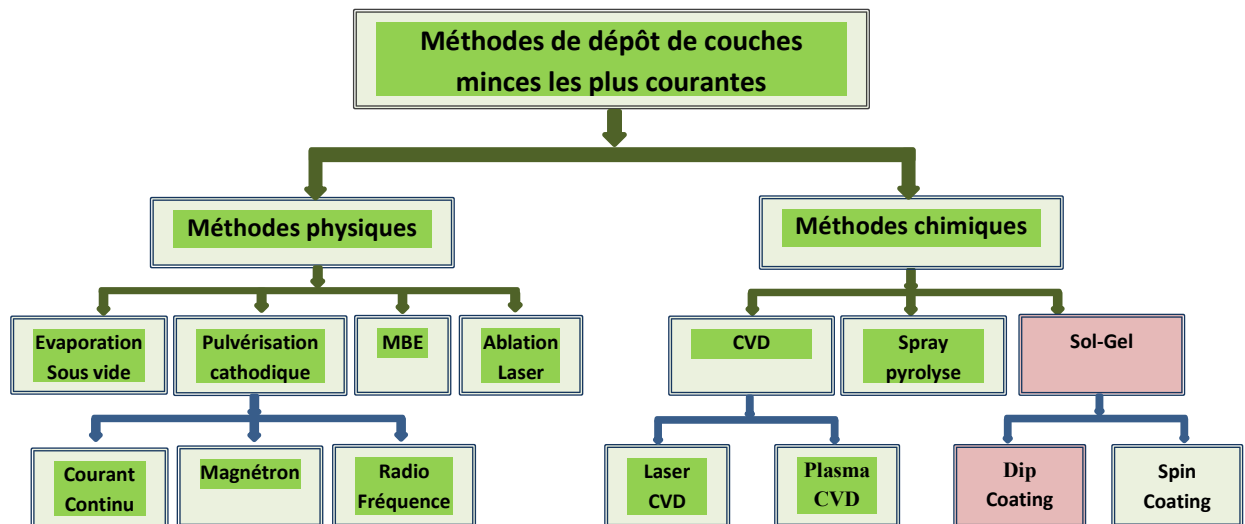


Figure I.10 : Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes.

I.6.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est une méthode fréquemment utilisée pour revêtir de grandes surfaces dans un temps court. Elle est souvent utilisée en industrie dans un procédé continu pour produire des céramiques et des films semi-conducteurs [38]. Dans cette méthode, le précurseur est évaporé puis transféré par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats (figure I.11). La couche est obtenue par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un processus qui comprend un ensemble de réactions chimiques, un changement thermodynamique et une évolution cinétique. La réaction chimique est au centre de ce processus, elle détermine la nature, le type et les espèces présentes [39].

Le précurseur le plus utilisé dans les dépôts TiO_2 est un complexe organo-métallique, le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP), on parle, alors, de MOCVD [40]. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma, cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le plasma est employé pour augmenter le taux de réactions.

Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles du substrat (environ 300 °C), ce qui évite par exemple la réorganisation des dopants pouvant être générée par les hautes températures.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

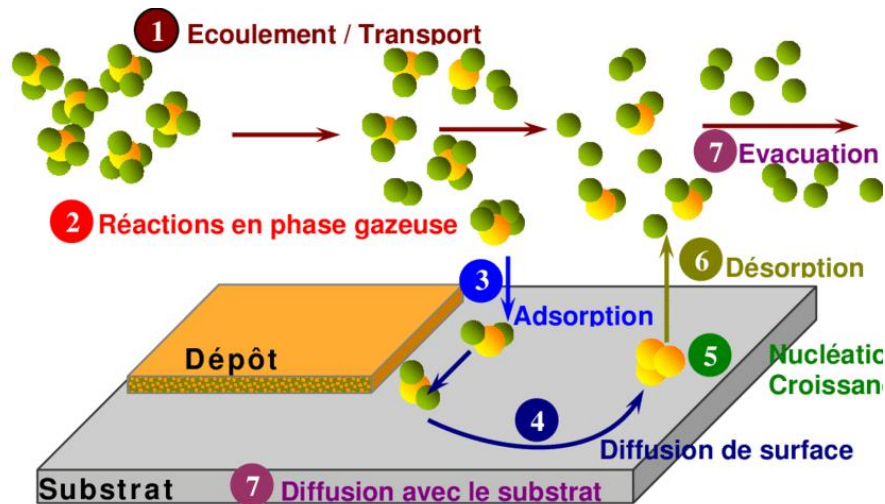


Figure I.11 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD [39].

I.6.2 Pulvérisation chimique réactive (pyrolyse de spray)

Le spray consiste en la vaporisation sur un substrat chauffé, d'une solution de précurseur contenant généralement des sels solubles d'atomes constituant le composé désiré. Cette technique permet de remédier aux difficultés rencontrées dans le procédé CVD. Elle permet ainsi d'augmenter le champ d'application des techniques de dépôt chimique en phase gazeuse. Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source n'est plus utilisé sous forme de vapeur, mais en solution, sous forme d'un brouillard (figure I.12). Cet aérosol peut être transporté à une température voisine de la température ambiante jusqu'à proximité du substrat ou tout au moins jusqu'à la zone de réaction. Il y'a plusieurs dérivés de cette technique qui diffèrent surtout dans l'étape de formation de l'aérosol et dans le caractère de la réaction au substrat. La taille des particules formées et la morphologie du film produit dépendent fortement des paramètres de dépôt comme : la température du substrat, la composition et la concentration du précurseur, le flux du gaz et la distance entre la source de pulvérisation (la buse) et le substrat. Comparé à d'autres méthodes de dépôt de films minces, la pyrolyse de spray a des mérites tels que : la simplicité, le faible coût, la reproductibilité et la possibilité de dépôt sur des grandes surfaces dans un temps relativement court. En plus, les films

TiO_2 résultants de cette technique de dépôt présentent de bonnes propriétés électriques et optiques [4].

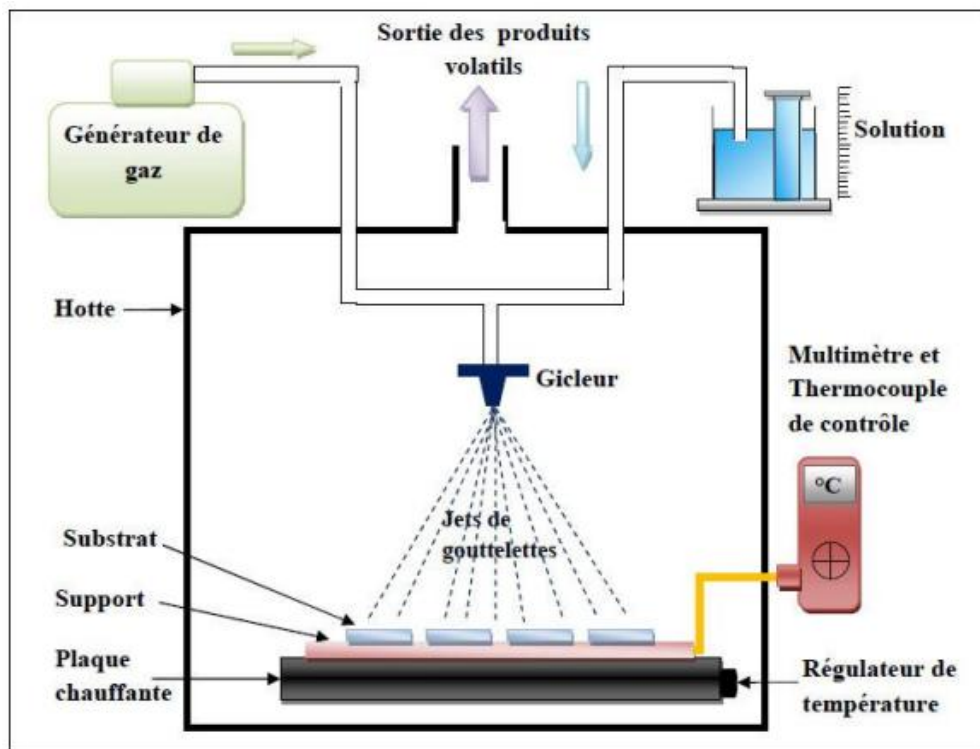


Figure I.12 : Schéma du principe de fonctionnement de pyrolyse de spray [44].

I.6.3 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est utilisée pour déposer des couches minces de TiO_2 [41, 42]. Le principe technique de cette méthode réside dans la création d'une décharge lumineuse entre deux électrodes (figure I.13). Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée, donc sous vide, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et d'atomes neutres. Le champ électrique engendré par la différence de potentiel, induit un mouvement des particules chargées positivement qui sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Ce bombardement provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. Afin d'avoir une efficacité au niveau du taux de pulvérisation, le gaz plasmagène communément utilisé pour cette technologie est l'argon. Sa masse atomique, sa neutralité (couche de valence complète), ainsi que son coût en font le candidat idéal.

Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode qui inclut une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr) ; le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le

rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales ; et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables.

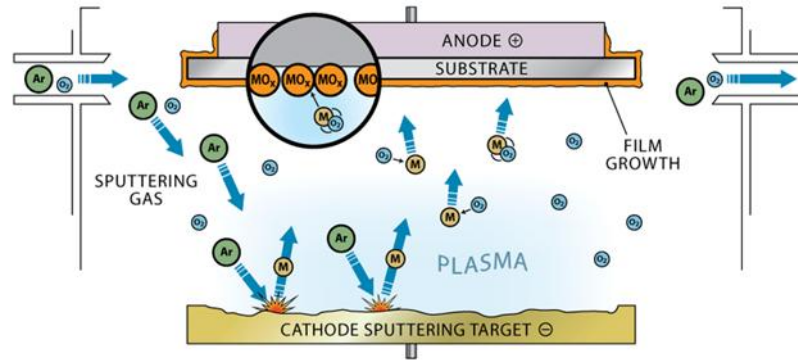


Figure I.13 : Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique réactive [41].

I.6.4 L'ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt en couches minces fondé sur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie. Lors du processus d'irradiation laser, des particules sont éjectées de la cible. Dans un premier temps, elles sont confinées près de la surface de la cible, ces particules constituent ce que l'on appelle la couche de Knudsen. Cette dernière est principalement composée d'ions, d'électrons, mais également d'atomes neutres, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériaux en fusion. Cette couche de Knudsen relativement dense constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collisions, couplé à l'absorption du faisceau laser conduisent alors à l'ionisation de la couche de Knudsen, puis à la formation d'un plasma, appelé "plume" (figure I.14). L'expansion de celui-ci, permet enfin la libération et le dépôt des particules à la surface du substrat, positionné en vis-à-vis de la cible. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte). Les couches minces de TiO_2 préparées par PLD a été étudié par divers groupes de recherche [42, 43].

Parmi les techniques disponibles, PLD est un procédé à haute énergie qui fournit un film mince bien adhérent avec une bonne rigidité mécanique [44]. Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la stœchiométrie entre la cible et la couche [44]. Ceci est particulièrement important pour des matériaux contenant des éléments volatils tels que le soufre. Cette méthode présente également l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. L'ablation laser a toutefois des limitations dues d'une part à la production de micro particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible et d'autre part au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus faciles telle que la méthode sol-gel que nous allons présenter dans le prochain chapitre.

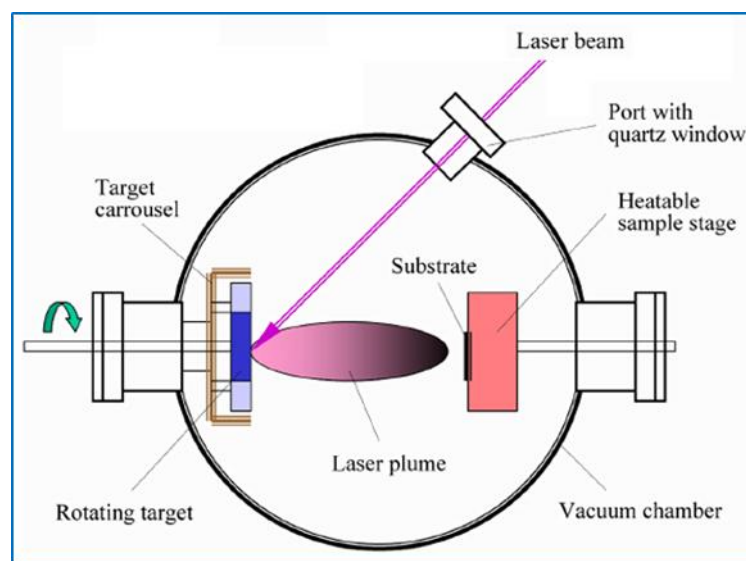


Figure I.14 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé [44].

I.7 CONCLUSION

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique présentant des généralités sur le TiO_2 , ses propriétés physiques, chimiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines d'application. Dans la dernière partie, nous avons décrits quelques méthodes de dépôt des couches minces de TiO_2 les plus populaires. Quant à la méthode de dépôt sol-gel qui fait l'objet de notre travail, elle sera décrite avec détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II :
LE PROCÉDE SOL-GEL

CHAPITRE II : LE PROCÉDE SOL-GEL

Grâce au travail d'Ebelmen, qui a été le premier à découvrir la synthèse de la silice à partir d'un silicium-alkoxyde [46], le procédé sol-gel, que l'on peut aussi appeler « solution-gélation », est connu depuis plus de 150 ans. Une grande variété d'oxydes peut être produite avec cette technique, qui a beaucoup progressé au cours des 40 dernières années, sous diverses formes (monolithes, films minces, fibres et poudres). Parce qu'elle a l'avantage de produire des matériaux comme des verres ou de la céramique à des températures nettement inférieures à celles des procédures conventionnelles, cette forme de synthèse liquide est connue sous le nom de chimie douce. De plus, dans ces circonstances, il est possible de combiner des molécules organiques et minérales pour créer de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux aux caractéristiques uniques. Cette procédure est devenue particulièrement attrayante dans un certain nombre de domaines technologiques, comme l'optique [47, 48], l'électronique [49] et les biomatériaux [50], grâce à la grande variété de matériaux et de formes qu'elle peut produire.

Dans cette section, nous abordons principalement les principes généraux de la chimie sol-gel ainsi que les circonstances et les procédures nécessaires pour produire diverses formes de matériau. Dans le chapitre III, on précisera la tâche d'élaboration de couches minces par par Dip-coating spécifiques à notre étude.

II.1 PRINCIPE GENERAL

Une solution contenant des précurseurs réactifs, tels que des alkoxydes ou des sels métalliques, est utilisée dans le processus sol-gel, et cette solution est ensuite convertie en un réseau pseudo-solide par un processus de réaction appelé hydro-condensation à température ambiante. Ainsi, les précurseurs hydrolysés passent par des processus de polycondensation similaires à ceux qui aboutissent à la synthèse de polymères organiques. Cela nous amène à discuter du processus de polymérisation inorganique ou de la méthode de polymérisation sol-gel. Habituellement, un traitement thermique à température modérée vient après cette synthèse.

A ce stade, Il convient de définir les principaux termes employés dans la chimie du sol-gel :

II.1.1 Le sol

Une dispersion régulière de particules colloïdales dans un liquide est connue sous le nom de sol. Ces colloïdes solides ont un nombre suffisant d'atomes et sont suffisamment petits en taille. Ces

particules sont en suspension dans le liquide car au mouvement brownien qui les agite constamment, et leurs principales forces de résistance sont Van der Waals et l'interaction électrostatique.

Lorsque les particules dans un sol ont tendance à se lier, il suffit que ces particules se rencontrent d'une manière qui produit des agrégats ramifiés. Le sol se transforme progressivement en gel si la procédure est effectuée jusqu'à ce que tout le liquide ait été immobilisé.

II.1.2 Le gel

La définition d'un gel est un système à deux phases dans lequel les molécules du solvant (eau ou alcool) sont piégées dans un réseau solide en trois dimensions. Le gel est appelé "colloïdal" si le réseau solide contient des particules colloïdales. D'autre part, le gel est appelé "*polymérique*" si le

Il existe deux types de gels classés selon la nature des groupements moléculaires : les gels chimiques et les gels physiques.

Parce que les gels chimiques ou "*gels polymères*" présentent une liaison chimique réelle (liaisons covalentes), les monomères sont connectés les uns aux autres par des sites de réticulation à haute énergie. Le réseau qui s'est ensuite développé dans la solution est extrêmement stable et ne peut être décomposé que par la détérioration. De ce fait, la dégradation du gel est considérée comme irréversible. Les gels physiques, d'autre part, sont faits de liaisons à faible énergie. La cohésion est rendue possible par les interactions électrostatiques entre les particules chargées ou les forces de Van der Waals. Ces gels se désintègrent généralement lorsque leurs propriétés physico-chimiques, comme la température, la concentration en monomères ou le pH, sont modifiées. Par conséquent, ces gels sont considérés comme réversibles.

Nous appelons ce processus "syneresis" lorsqu'un gel polymérique se détériore parce que la réticulation provoque la contraction du réseau et l'échappement du solvant. Le séchage du gel polymérique, par contre, peut se faire dans des circonstances supercritiques ou atmosphériques. Le premier produit une "*xérogèle*" après évaporation du solvant, tandis que le second produit un "aérogel" après extraction du solvant. Par rapport à un xérogel, un aérogel est souvent beaucoup moins dense et plus macroporeux. La substance finale est obtenue par un traitement thermique après séchage, ce qui rend le gel plus dense [51].

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale, soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution [51]. Le passage par ces états intermédiaires (sol et gel) permet de mettre en forme le matériau final selon

l'application à laquelle on le destine. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées sur la figure II.1.

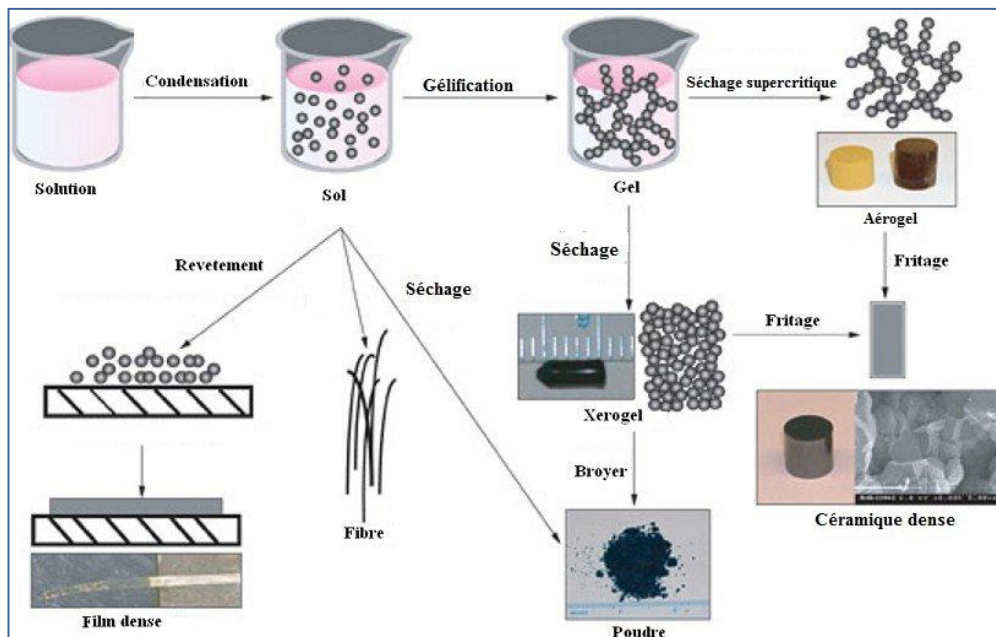


Figure II.1 : Schéma représentant les étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel [52].

Historiquement, deux voies principales sont décrites dans la littérature [53] selon que le précurseur est un sel inorganique dissous dans une solution aqueuse (voie inorganique ou colloïdale) ou un alcoxyde dissous dans un solvant organique (voie métallo-organique ou polymérique). Nous développerons uniquement la seconde voie qui est celle qui a été utilisée lors de ce travail.

II.2 LES PRECURSEURS

La voie monomérique implique l'utilisation de précurseurs organométalliques avec la formule $M(OR)_n$, où M est un métal et R est un groupe organique alkyle avec la formule générale C_nH_{2n+1} . L'un des avantages de cette voie est qu'il y a des précurseurs pour de nombreux métaux différents et non métalliques. Ce sont des liquides ou des solides. Dans ce cas, les précurseurs sont souvent solubles dans les solvants actuels. La majorité des efforts de recherche dans le monde se concentrent sur la méthodologie basée sur l'alcoxyde. Ceci est dû au fait que la création d'un solide à partir de précurseurs moléculaires permet le contrôle chimique de chaque étape de la synthèse, permettant d'orienter les étapes vers le résultat souhaité [54]. Les alcoxydes ont également l'avantage d'être largement disponibles dans le commerce, en évitant les processus synthétiques

chronophages. Les alcoxydes présentent également quelques inconvénients, tels que leur coût relativement élevé et leur réactivité à l'humidité, qui nécessite de travailler dans la majorité des cas dans des environnements contrôlés.

Seuls les éléments clés requis pour comprendre les réactions des alcoxydes en solution seront rappelés parce que la synthèse, le comportement réactionnel et les caractéristiques physiques des alcoxides ont tous été largement étudiés [55, 56].

II.3 MECANISMES REACTIONNELS

Le processus de polymérisation sol-gel dépend essentiellement de deux réactions : l'hydrolyse et la condensation. Elles sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau et elles se déroulent simultanément.

II.3.1 Reaction L'hydrolyse

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :

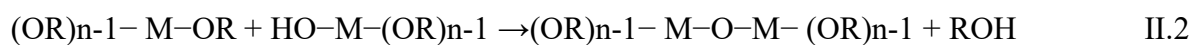


Elle fait apparaître des fonctions réactives M-OH et s'accompagne d'une consommation d'eau et de libération d'une molécule d'alcool. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique.

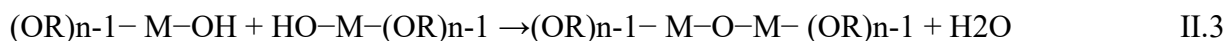
II.3.2 La condensation

Une molécule comparable ou une molécule d'alcoxyde non hydrolysée peut réagir avec l'espèce réactive $(RO)_{n-1}M-OH$ dès qu'elle est générée. Ainsi, cela marque le début de la phase de propagation, au cours de laquelle les réactions de condensation énumérées ci-dessous auront lieu [53, 57] :

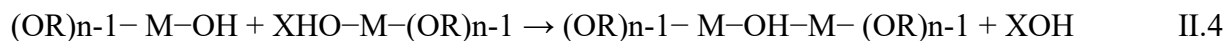
L'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Elle consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :



L'oxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Elle consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :



Ces réactions d'oxolation et d'alcoxolation peuvent être en concurrence avec d'autres types de réactions qui conduisent non pas à la formation de ponts oxygènes entre les atomes métalliques mais à l'établissement de ponts hydroxo (OH). Ces processus sont appelés réactions d'olation et peuvent être décrits par la réaction suivante :



Avec: $X=(R \text{ ou } H)$

Ce n'est que lorsque (n) ne correspond pas parfaitement à la valence du métal M [58], que cette réaction est concevable. Semblable à l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal mais ne le renforce pas. Un gel est créé une fois que ces deux réactions sont terminées. La "transition sol-gel" se réfère au changement d'un liquide à une grappe polymère solide.

II.4 PARAMETRES MIS EN JEU DANS LE PROCEDE SOL-GEL

La transition sol-gel est irréversible pour les précurseurs d'alcoxyde. Puisque les réactions créent la structure finale du gel, elles établissent également ses propriétés finales. Au cours des phases subséquentes (dépôt, séchage et recuit), seul un petit nombre de caractéristiques peuvent être modifiées. Les caractéristiques du gel produit seront déterminées par la cinétique de l'hydrolyse et de la condensation, qui sont responsables de la formation des grappes de polymères qui créent le réseau. Lors du choix d'un procédé de production, il faut garder à l'esprit que ces taux de réaction, puis la viscosité, reposent sur un certain nombre de facteurs.

II.4.1 La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.4.2 Nature de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix de l'alcoxyde se fait en fonction de la réactivité de ce dernier, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [59]. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. La réactivité de l'alcoxyde de titane vis-à-vis de l'eau diminue dans le sens éthoxyde > isopropoxyde > butoxyde de titane. Pour la synthèse des couches minces de TiO₂, il est donc plus pratique d'utiliser des alcoxydes avec une chaîne hydrocarbonée plus longue et branchée. Ceci va nous permettre de retarder la gélification et du coup assurer un bon dépôt de couches minces.

II.4.3 Le solvant

Les alcoxydes ne sont généralement pas (ou à peine) solubles dans l'eau. Par conséquent, un solvant commun doit être utilisé pour combiner ces précurseurs, l'eau et peut-être le catalyseur. Afin d'éviter toute interaction entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique de réaction [60], il est alors préférable d'utiliser l'alcool qui correspond au ligand -OR de l'alcoxyde comme solvant.

Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Il est parfois indiqué d'utiliser un co-solvant permettant de mieux contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs du procédé : facilité de séchage, intégrité du matériau final et éventuellement, la non toxicité.

II.4.4 Taux d'hydrolyse

La plupart des alcoxydes sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Pour cela, le contrôle de ce paramètre est très important dans les procédés sol-gel. On définit le taux d'hydrolyse (h) tel que $h = [H_2O]/[Ti(OR)_n]$. Ce rapport va réguler la cinétique de réaction d'hydrolyse ; il faut le choisir en fonction de l'alcoxyde et de son affinité pour l'eau, qui peut être déterminée par le modèle des charges partielles. Ce modèle, développé par Livage et al [58], permet, comme son nom l'indique, de définir la charge électrique partielle de chaque atome d'une molécule. Il est alors possible de prédire les réactions et ainsi estimer cette réactivité.

Souvent, seule une petite quantité d'eau est introduite dans le sol ; elle est ensuite régénérée lors de l'hydrolyse. Mais dans certains cas critiques, l'eau nécessaire à la réaction peut provenir uniquement de l'humidité ambiante lors du dépôt d'un film par exemple. Avec l'augmentation de la température, l'hydrolyse et la condensation sont accélérées. Il existe trois (03) domaines pour le taux d'hydrolyse :

- $h < 1$: dans ce domaine, la gélification ne peut jamais apparaître tant que l'hydrolyse est parfaitement contrôlée, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'excès d'eau localement.
- $1 < h < 4$: dans de telles conditions, une chaîne de polymères peut être obtenue.
- $h > 4$: des polymères, des gels et des précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde.

En fonction des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation, les produits obtenus peuvent prendre différentes formes (tableau II. 1).

Tableau II.1: Produits obtenus suivant les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation [58].

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Produits obtenus
Lente	Lente	Colloïdes/sol
Rapide	Lente	Gels polymériques
Rapide	Rapide	Gels colloïdaux ou précipités gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

II.4.5 Nature des ligands et additifs

Il semble que les réactions sol-gel soient influencées par la nature des ligands. Les réactions chimiques sont influencées par la polarité et la taille du ligand de la connexion métal-ligand. La longueur de la chaîne alkyle provoque une baisse de la charge partielle du métal, qui est suivie d'une diminution de la réactivité liée à l'hydrolyse de l'alkoxyde. En rendant l'accès au métal plus difficile pour Ti-OH, les ligands plus gros ralentissent l'hydrolyse et la condensation. À mesure que la longueur de la chaîne alkyle (R) augmente, la facilité d'hydrolyse diminue souvent [61]. La nature du ligand est aussi importante, on peut ralentir les réactions et éviter ainsi la précipitation rapide de l'oxyde en complexant le cation métallique par l'acétylacétone, par exemple, et ce avant l'initiation des réactions d'hydrolyse-condensation [54].

Pour effectuer un meilleur contrôle de l'évolution de la microstructure, il est préférable de séparer les étapes d'hydrolyse et de condensation en modifiant l'alkoxyde par complexation avec des agents de coordination tels que les carboxylates et les β -dicétones. Ces agents s'hydrolysent plus lentement que les ligands d'alkoxyde.

II.4.6 Le pH du sol (choix du catalyseur)

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes -OR par -OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électropositif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation) [62].

Un pH très acide favorise l'hydrolyse par rapport à la condensation avec formation de petites particules inférieures à 1 nm. Ces particules vont s'agréger pour former des amas polymériques ramifiés. Ces amas vont continuer à s'agréger entre eux tout en augmentant la viscosité du milieu et conduire à un gel. En milieu neutre ou à pH basique, les réactions de condensation sont plus rapides que l'hydrolyse, favorisant l'accroissement des particules de plus en plus grosse au détriment des petites formant un sol stable. Le passage au gel se fait par modification du pH ou par changement des conditions ioniques du milieu. Avec un pH très basique, la dissolution des particules prend place par rupture des liens M-O-M [58, 63].

Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique. La figure I.10 montre bien les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

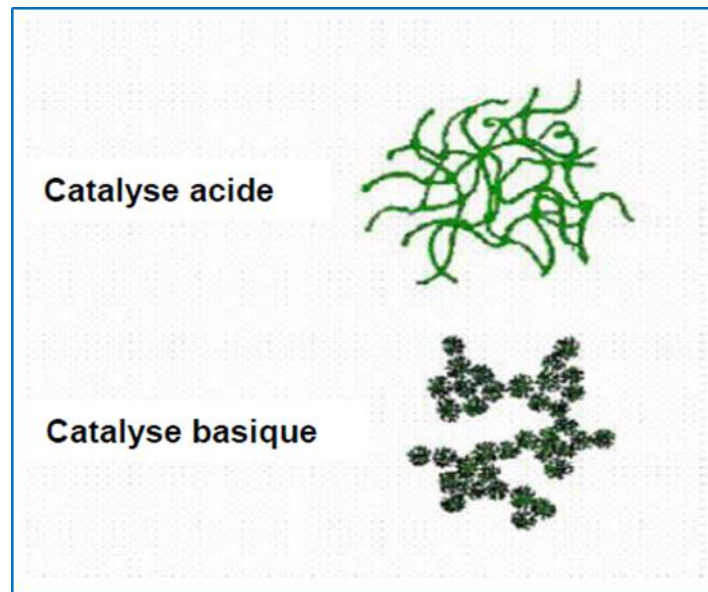


Figure II.2 : Différents assemblages possibles des amas polymériques, suivant le type de catalyse.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II.5 TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL

De la phase liquide, des couches minces peuvent être produites en utilisant une variété de techniques de dépôt. La centrifugation et le trempage-retrait, généralement appelées respectivement " spin-coating " et " dip-coating ", sont les procédures de mise en œuvre les plus couramment utilisées avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Ces deux méthodes de dépôt, illustrées schématiquement à la figure I.11, peuvent être appliquées dans des conditions normales de température et de pression. En modifiant le taux de dépôt, l'épaisseur des films peut être gérée.

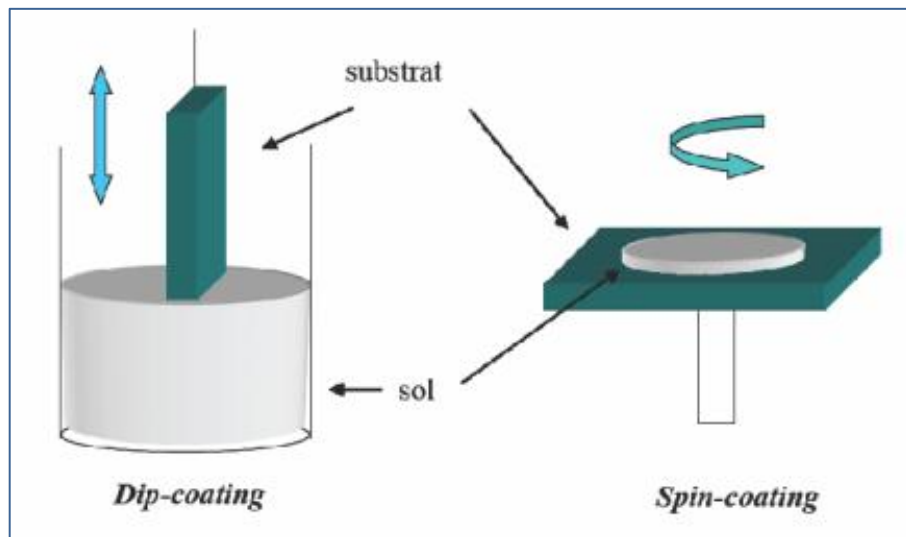


Figure II.3 : Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel :
Trempe-retrait (Dip-cating), Centrifugation (Spin-coating).

II.5.1 La centrifugation (spin-coating)

Cette technique consiste à déposer une petite quantité de la solution au centre d'un substrat. Elle sera alors répartie sur la totalité du support par mise en rotation de ce dernier jusqu'à l'obtention d'un film uniforme (Figure II.3.a). Cette méthode de dépôt peut être effectuée en quatre phases :

1. Le dépôt de la solution sur le substrat.
2. L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du
3. La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
4. L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé . L'épaisseur du film est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation mais dépend aussi de la viscosité de la solution et de la durée de rotation. Meyerhofer [64] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale du revêtement (e) avec la vitesse angulaire de rotation (ω), la viscosité (η) et la vitesse d'évaporation du solvant (m) :

$$e = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{1/3}$$

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

- ρ_A la masse du solvant évaporé par unité de volume.
- ρ_{A0} la masse initiale de solvant.
- η : la viscosité de la solution en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- ω : la vitesse de rotation du substrat en $rad.s^{-1}$.
- e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

Le spin-coating est réservé pour des échantillons plans, ayant une symétrie de rotation et de taille relativement petite.

II.5.2 Le trempage-retrait (dip-coating)

Cette technique consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables (Figure I.13), pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. Ainsi, pour un sol de viscosité (η) donnée, la quantité de sol entraînée est d'autant plus élevée que la vitesse de retrait (V) est grande. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [65] de prévoir l'épaisseur des dépôts (e) en fonction, surtout, de la viscosité du milieu (η) et de la vitesse de retrait du substrat (V) :

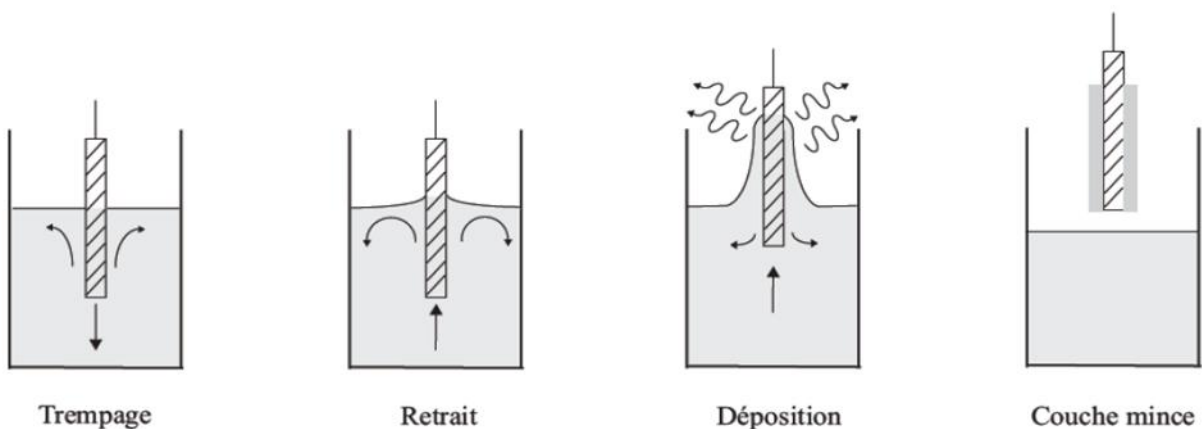
$$e = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot V)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

γ_{LV} : la tension de surface liquide / vapeur.

ρ : la masse volumique.

g : la gravité.

A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme.



Fi

Figure II.4: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [66].

II.6 DENSIFICATION DES COUCHES MINCES

Pour l'élaboration des couches minces, les étapes de formation des gels et son dépôt sur le substrat sont suivies par deux autres étapes : le séchage et le recuit.

II.6.1 Le séchage des couches minces

Le film doit être délicatement séché. Dans un four ou un autre environnement contrôlé (avec un vide ou un flux d'air), il se déroule généralement à une température d'environ 100°C dans le but d'éliminer le solvant de la solution. Pour éviter que le film de xérogel ne se désagrège, il est crucial que le solvant s'évapore très lentement.

II.6.2 Le recuit des couches minces

After drying, the gel is subjected to a thermal recuiting process in an effort to turn it into a densified ceramic film. Recuits may be carried out over a wide temperature range and for varying lengths of time if the drying is done at a fixed temperature for a particular solvent. Due to its important roles in the elimination of the remaining organic materials present in the starting solution, crystallization, and densification of the material, the thermal treatment of recuit differs from that of drying, which is also an essential step in the formation of the material in thin layer [67].

C'est après le recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit permet de les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Pour des températures supérieures, ces recuits sont appelés calcinations à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

II.7 PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCEDE SOL-GEL

Au travers des paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Faible coût énergétique : une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de dépôt classiques .
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène.
- La stoechiométrie peut être facilement contrôlée.
- La possibilité de synthétiser des oxydes mixtes grâce au mélange en solution de plusieurs types de précurseurs alcoxydes.

II.8 CONCLUSION

Ce deuxième chapitre a été consacré à une étude bibliographique présentant une description soigneuse sur le procédé sol-gel. Après avoir exposé les principes généraux de la chimie sol-gel, nous avons réalisé une description détaillée sur les mécanismes réactionnels, les principaux paramètres de dépôt et les différentes techniques de mise en forme de matériaux en couches minces. Nous avons clôturé ce chapitre par une présentation des principaux avantages de la méthode sol-gel. Ce sont ces avantages qui nous ont incités à choisir cette méthode pour la synthèse de nos nanomatériaux dédiés pour ce travail de mémoire ainsi que pour les travaux envisageables en perspectives.

CHAPITRE III :

**PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET
TECHNIQUES DE
CHARACTERISATION**

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Ce chapitre est structuré en deux parties. La première partie est consacrée à la description des étapes de préparation de nos couches minces de dioxyde de titane TiO_2 par la technique de trempage retrait "Dip-Coating". Toute la procédure expérimentale de synthèse avec ses différentes étapes et conditions de préparation est décrite soigneusement. La deuxième partie traite les diverses techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. En effet, nous avons opté pour des caractérisations structurales et morphologiques.

III.1 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO_2

La procédure expérimentale suivie pour la préparation de nos couches minces de TiO_2 est inspiré du schéma représenté sur la figure III.1. Elle comporte trois étapes principales : la préparation des sols, le dépôt des couches minces et le traitement thermique des échantillons.

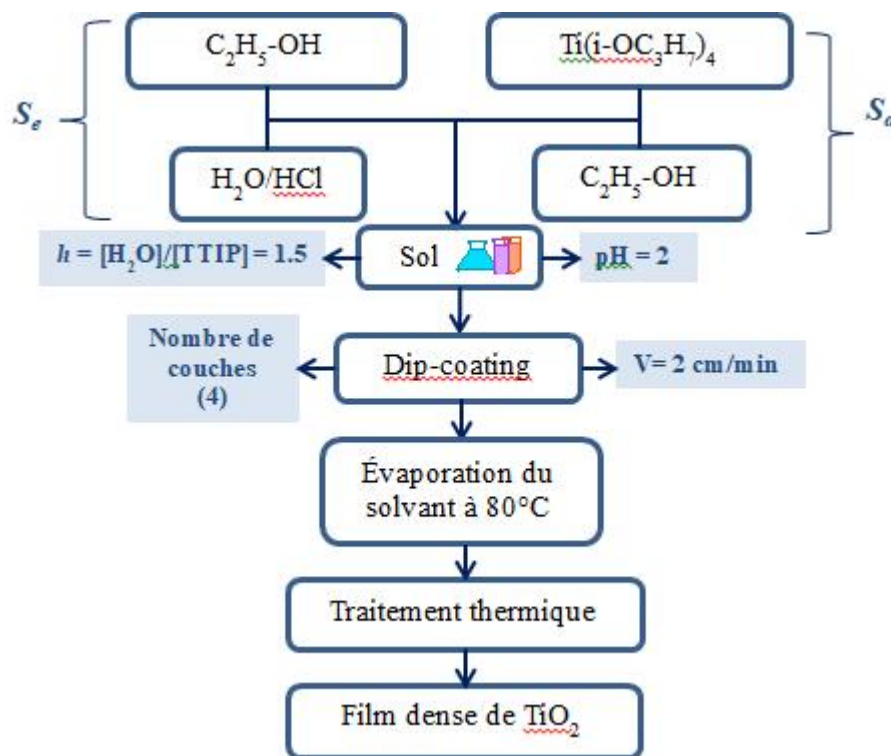


Figure III.1 : Schéma de préparation des couches minces de TiO_2 .

III.1.1 Préparation des sols de TiO_2

Le précurseur utilisé dans la préparation des sols de TiO_2 , est le tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, en anglais « Titanium Tetra Iso-Propoxyde » (TTIP : 97% Alfa Aesar). Les autres

réactifs utilisés sont l'éthanol (EtOH, 100%, BioChem), l'acide chlorhydrique (HCl, 36%, Stinnes Chemicals-Deutschland) et l'eau distillée.

Pour la préparation du sol, deux solutions, **Se** (en référence à l'eau) et **Sa** (en référence à l'alcoxyde), ont été préparées séparément et dans l'ordre, **Se** suivie de la préparation de **Sa**. La solution **Se**, qui contient le mélange eau, acide et une partie de la quantité appropriée d'alcool, a été préparée dans un bécher sous agitation. La solution **Sa**, contenant le tétraisopropoxyde de titane et le reste de l'alcool, a été préparée dans un autre bécher et mise sous agitation. Le sol est préparé en ajoutant **Se** à **Sa**, sous agitation vigoureuse et à un débit constant réglé par une pompe à 1ml/min. On obtient ainsi une solution transparente et non visqueuse. La solution sera utilisée, soit immédiatement après préparation, soit après vieillissement à température contrôlée, pendant un temps variant de plusieurs heures à plusieurs jours. Dans notre cas, les sols obtenus ont été utilisés immédiatement pour le dépôt, étant donné qu'ils ont été préparés dans des conditions idéales des sols stables et reproductibles.

Idéalement, pour obtenir de très bonnes qualités de couches minces, la préparation des sols, à partir de ce précurseur, devrait être effectuée sous balayage d'azote, et ce afin d'éviter le contact de l'alcoxyde avec l'air. Néanmoins, dans le cadre de notre travail, la préparation des sols a été effectuée dans une atmosphère ambiante tolérable, c'est-à-dire avec un taux d'humidité très réduit.

Composition chimique des sols de TiO₂ : Comme on l'a mentionné auparavant, le sol précurseur de TiO₂, est composé à base du tétraisopropoxyde de titane, d'éthanol, d'eau distillée et d'acide chlorhydrique. Le sol a été préparé avec les paramètres suivants : la concentration de l'alcoxyde [Ti] de 0,9 M, le taux d'hydrolyse ($h = [H_2O]/[Ti]$) de 1,5 (valeur incluant l'eau contenue dans l'acide). On a utilisé un sol à pH = 2 pour le dépôt des films multicouches "4 couches". La composition chimique des sols de TiO₂ préparée, est celle qui convient à l'aboutissement des conditions optimales de synthèse dans notre étude (sol stable pendant une année).

III.1.2 Dépôt des couches minces de TiO₂ par dip-coating

Les substrats utilisés pour le dépôt de nos couches minces de TiO₂ sont des plaquettes de verre de dimensions 75×25×1 mm. Ces substrats sont d'abord nettoyés dans un bain ultrasons composé d'eau et de savon (« Micro 90 » Bioblock Scientific) pendant 10 mn et à une température de 60°C. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée, à l'éthanol et à l'acétone successivement.

Le dip-coater qui a été utilisé pour le dépôt des films est de marque "KSV Dip Coater" de l'industrie "KSV Instruments" (figure II.2). Ce dispositif est assisté par un ordinateur qui

commande un moteur pilotant le déplacement des échantillons verticalement, à l'aide d'un logiciel "Windows Dip Coater software". Ainsi, sont contrôlés, les vitesses de descente et de montée des substrats et, éventuellement, les temps d'immersion et de séchage intermédiaires des échantillons. Par ailleurs, les dépôts ont été réalisés dans une enceinte close afin de limiter les problèmes d'évaporation incontrôlée qui pourrait avoir un effet sur la reproductibilité du séchage des dépôts.

Le bécher utilisé est de capacité 25 ml, destiné spécialement pour le trempage des substrats relativement de moindres dimensions. De plus ce volume très réduit du bécher permet d'économiser l'alcoxyde, on utilisant seulement une faible quantité de sol.

Après trempage intégral du substrat (la plaque reste plongée dans le sol pendant 60 secondes), on retire le substrat avec une vitesse constante, loin du sol. Ainsi, des couches ont été préparés dans les mêmes conditions atmosphériques, avec une vitesse de dépôt de 2 cm/mn. Dans le cas où les deux faces du substrat ne doivent pas être revêtues tout à la fois, la monocouche déposée sur l'une des deux faces est enlevée tout de suite après le dépôt en frottant cette face avec un coton-tige imbibée d'acide chlorhydrique.

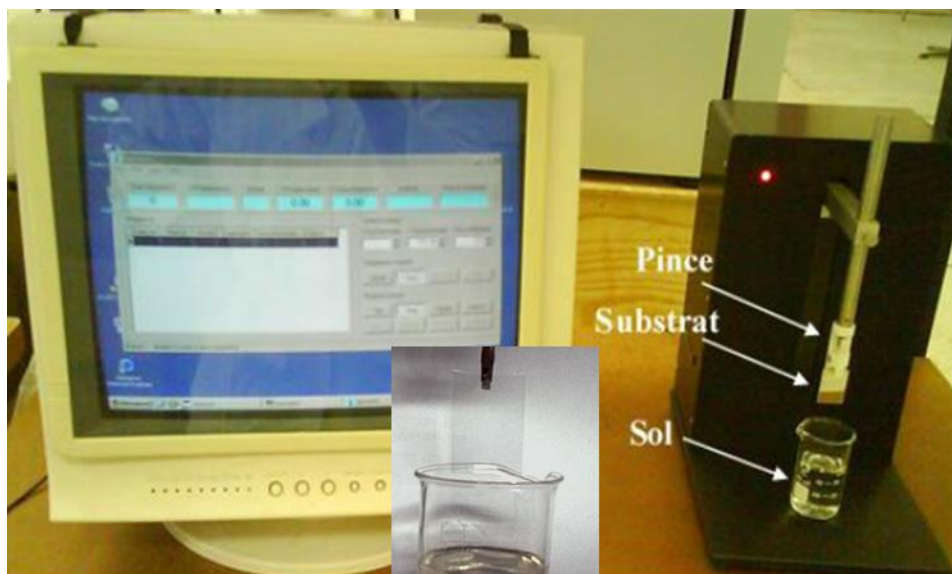


Figure III.2 : Photographie du dispositif de trempage retrait.

III.1.3 Traitement thermique des couches minces

Après chaque trempage, les films subissent immédiatement un séchage à 80°C pendant 10mn, permettant l'évaporation du solvant. Cette procédure est répétée quatre fois pour nos multicouches. Par la suite, les échantillons ont été traités thermiquement, en utilisant un programme du four comme celui de la figure III.3.

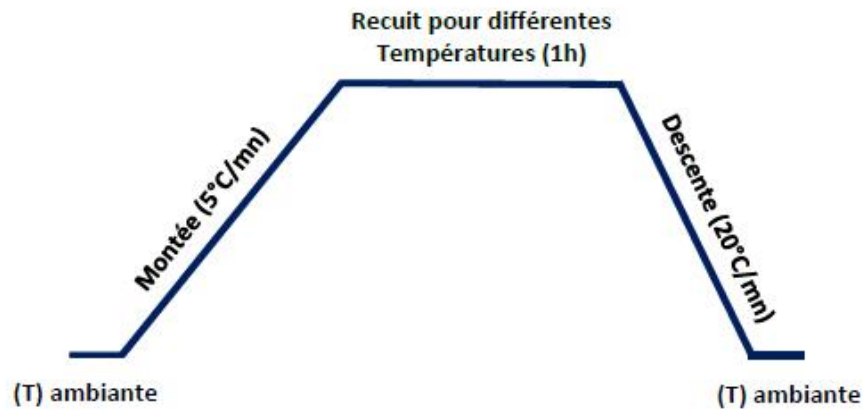


Figure III.3 : Programme de traitement thermique des échantillons.

Le programme de recuit utilisé consiste en une chauffe du four à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désirée, puis un palier de 1h pour la température désirée (300, 500 et 600 °C) et enfin un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 20°C/min.

Le traitement thermique est seulement utilisé pour transformer les couches minces de l'état amorphe à l'état poly-cristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matières non polymérisées. La température du four et la durée du recuit sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces obtenues.

III.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les couches minces de TiO₂ élaborés par le procédé sol-gel selon le mode opératoire décrit précédemment ont été caractérisées par plusieurs techniques. Ces derniers ainsi que le principe de fonctionnement des appareils utilisés seront présentés brièvement en mettant en évidence leur utilité par rapport à cette étude. Ainsi, seront concernées les analyses structurales et morphologiques de nos films en utilisant les moyens de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la ...et.

III.2.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains et leurs contraintes [68]. Le principe repose sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement X monochromatique diffracté par les différentes familles de plans réticulaires du matériau cristallisé (figure III.4).

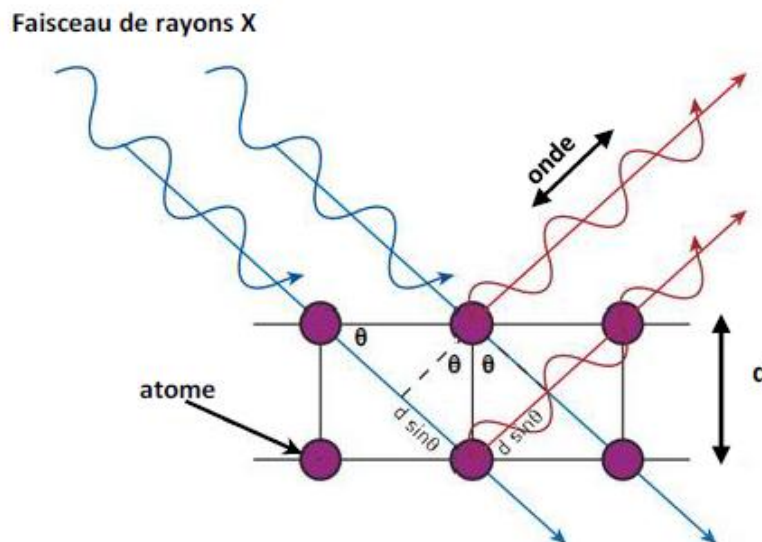


Figure III.4 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X [68].

Cette intensité étant maximale lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire associée à la famille de plans (hkl) , θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X employés, et n est l'ordre de diffraction.

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline.

Le faisceau de rayons X monochromatique est produit par une anticathode bombardée par des électrons accélérés sous une tension variant de 30 à 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes :

- Diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ pour la caractérisation des poudres;
- Diffraction de rayons X en incidence rasante $\alpha/2\theta$, où α est l'angle (de l'ordre de $0,5^\circ$) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon (technique adaptée à l'étude des couches minces).

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur ce qui permet le traitement des diffractogrammes. Un logiciel est utilisé basé sur les fiches J.C.P.D.S faisant correspondre les distances inter réticulaires d aux angles 2θ enregistrées.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un Panalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg Brentano par réflexion (figure III.5), où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source sont en mouvement. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de $0,017^\circ$ en 2θ . La radiation X utilisée est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions d'excitations sont : $U = 40 \text{ kV}$ et $I = 30 \text{ mA}$.



Figure III.5 : Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.

III.2.2 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

- Si $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes.
- Si $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.



Figure III.6 : Spectroscopie Raman.

La figure III.7 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente, $h\nu$.

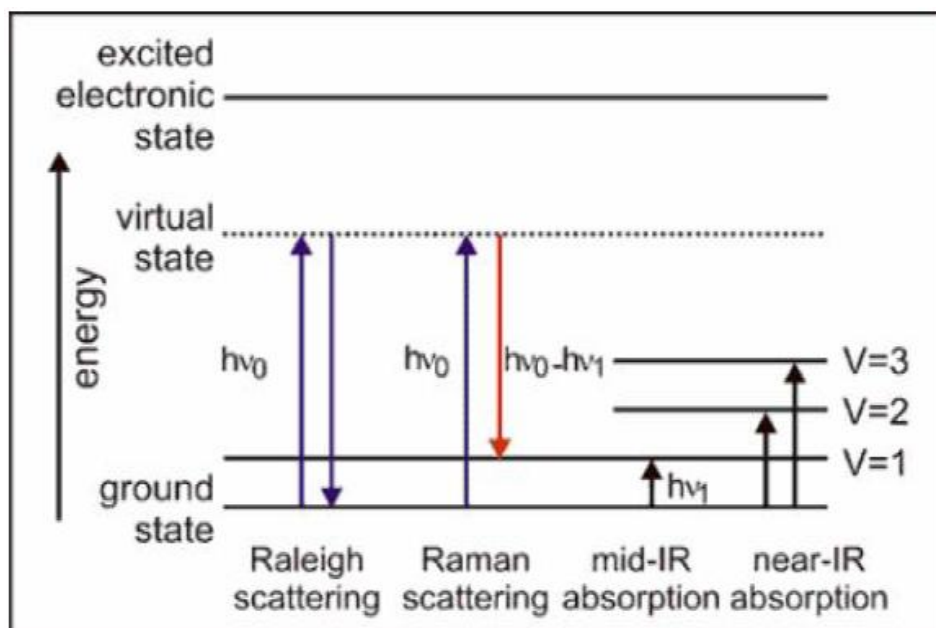


Figure III.7 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibrationnelle.

La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. On peut schématiser à l'extrême en disant que le faisceau laser va provoquer une forte augmentation de l'énergie dans les liaisons entre atomes et que pour éliminer cette énergie les liaisons vont réémettre des ondes dont la fréquence sera directement reliée à :

- la nature de la liaison chimique (simple, double, ionique,...) ;
- le type de mouvement de la liaison (rotation, étirement,...) ;
- l'anisotropie éventuelle du matériau ;
- l'environnement direct (matériau sous contrainte, fortement dopé, non dopé,...).

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

III.2.3 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) a été utilisée pour analyser chimiquement les propriétés structurales des couches minces de TiO₂ élaborés dans le cadre de ce travail de thèse. Cette technique d'analyse est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon.

Le spectromètre FTIR est principalement composé d'un interféromètre de Michelson constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile (figure III.9). L'intensité du faisceau frappant le détecteur est mesurée comme étant une fonction de la différence des chemins optiques entre les miroirs fixe et mobile puis, par transformée de Fourier, on obtient l'intensité transmise du faisceau incident en fonction de son nombre d'onde.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées au laboratoire de génie des procédés de l'université de Bejaia à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu FTIR. Les spectres infrarouges sont enregistrés en mode transmission, c'est-à-dire que le faisceau incident traverse l'échantillon et l'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur infra-rouge. La résolution est fixée à 2cm⁻¹ et la région spectrale s'étend de 4000 à 250 cm⁻¹

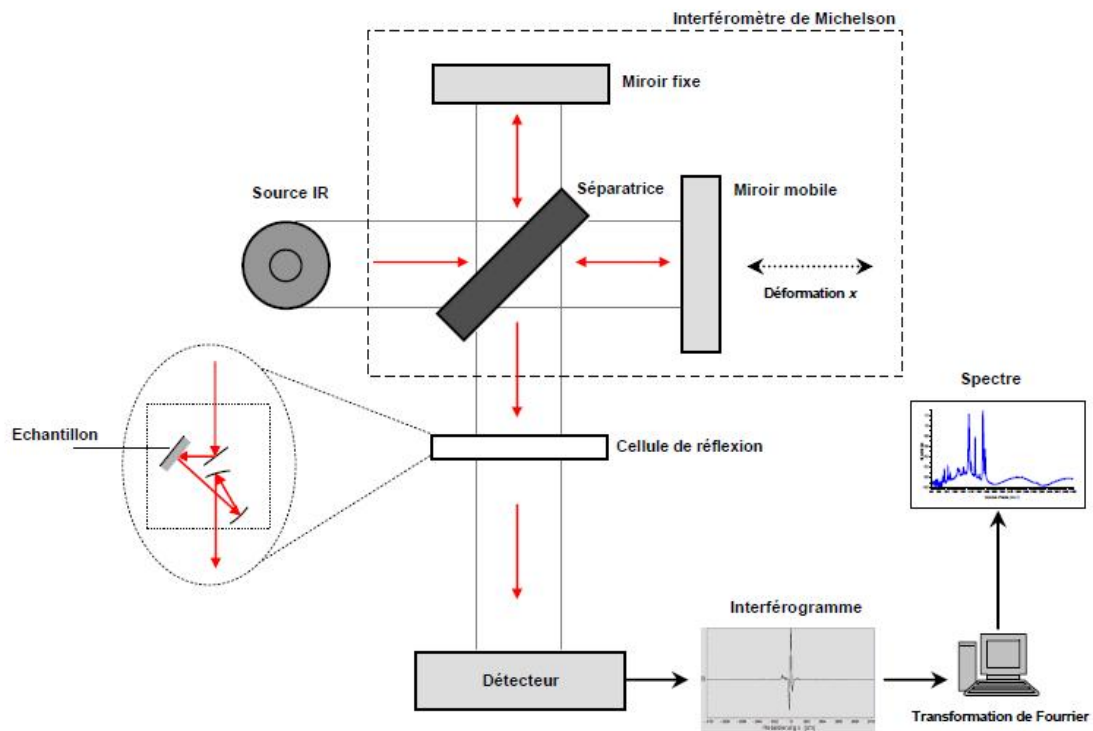


Figure III.8 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR [69].

III.2.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique exploite principalement le phénomène d'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés issus des interactions entre les atomes de la cible et les électrons incidents dont la longueur d'onde associée est inférieure à celle de la lumière visible (figure III.9).

Le microscope est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon. On trouve également une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

La microscopie électronique à balayage, dans le cas des couches minces, reste l'une des techniques d'études peu efficace en raison de la limite de sa résolution. Dans la majorité des cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats et permet de visualiser la surface des films.

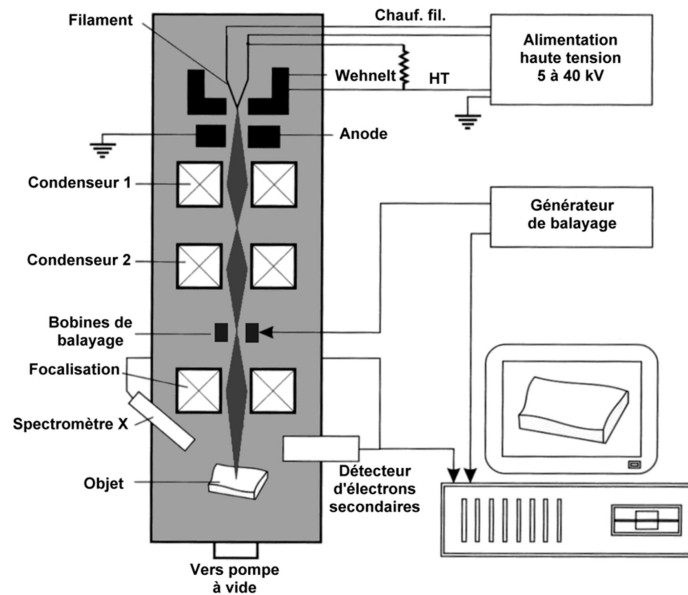


Figure III.9 : Principe du microscope électronique à balayage [70].

III.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie une description bien détaillée des travaux d'élaboration de nos couches minces de TiO_2 par la technique Dip-Coating. Le protocole de préparation ainsi que les différents paramètres de fabrication ont été soigneusement présentés. Dans une deuxième partie, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours pour l'analyse des propriétés structurales, morphologiques des couches minces de TiO_2 . Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 CARACTERISATION STRUCTURALE

IV.1.1 Caractérisation avec DRX

La **Figure IV.1** montre les diffractogrammes des rayons X des films multicouches traités thermiquement pendant une heure (1h) à différentes températures (300, 500 et 600°C). Sur le diffractogramme X relatif au traitement thermique de 300°C, on ne remarque aucun pic, ceci caractérise certainement l'état amorphe de ces films. Cette température est très inférieure aux températures de cristallisation des films de TiO₂ requises par la voie de chimie douce.

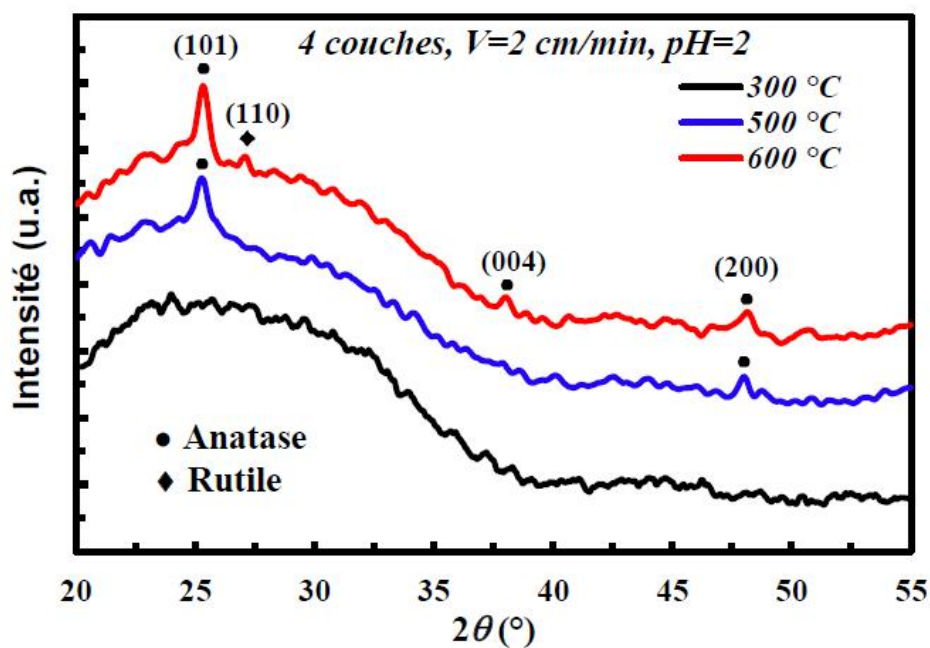


Figure IV.1 : Diffractogrammes RX des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à différentes températures.

Après un traitement thermique du film multicouche à la température 500°C, nous constatons l'apparition de deux pics caractérisant bien la phase anatase. Le premier pic de forte intensité, relatif au plan de diffraction (101) et le deuxième pic de faible intensité correspondant au plan de diffraction (200).

Cependant sur le diffractogramme X relatif au traitement thermique de 600°C, nous remarquons, en plus des pics correspondants au plan de diffraction (101) et (200), un autre pic de très faible intensité, relatif au plan de diffraction (004) et correspondant également à la phase

anatase. De plus on soupçonne la naissance d'un pic autour de 28° (2θ) correspondant au plan de diffraction (110) et caractérisant la phase rutile.

On remarque, clairement, d'après la figure 3 que la cristallinité de la phase anatase augmente avec la température de traitement thermique, ce qui se traduit par des pics plus étroits et mieux définis du spectre du film recuit à 600°C , notamment le pic principal correspondant au plan de diffraction (101).

IV.1.2 Caractérisation avec Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été aussi mise à profit pour étudier la structure cristalline de nos échantillons. Les spectres Raman reportés sur la figure 4 sont mesurés pour les films recuits pendant 1h à différentes températures (300 , 500 et 600°C). Les résultats obtenus confirment d'abord le caractère amorphe du film multicouche recuit à 300°C . Cependant les spectres Raman des films multicouches recuits à 500 et 600°C présentent des bandes localisées à : 144 (E_g), 197 (E_g), 397 (B_{1g}), 518 ($A_{1g} + B_{1g}$) et 640 (E_g) cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques de la phase anatase du TiO_2 . Nous notons que les pics des bandes correspondant à l'anatase sont plus étroits et mieux définis à 600°C qu'à 500°C . L'effet est plus marquant concernant le pic principal de la bande 144 (E_g). Ce comportement témoigne encore une fois que la cristallinité des films augmente avec la température du traitement thermique.

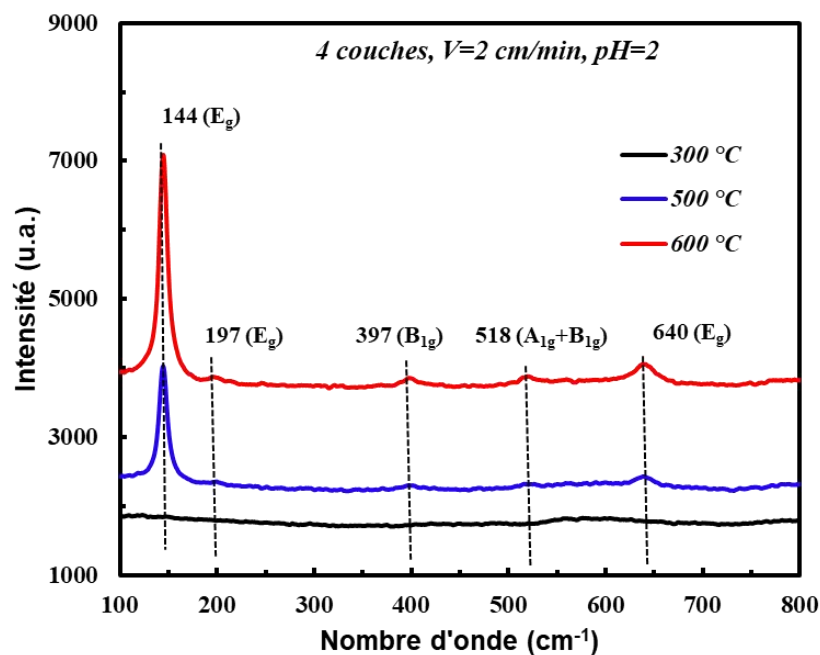


Figure IV.2: Spectres Raman des films multicouches de TiO_2 recuits pendant 1h à différentes températures.

IV.1.2 Caractérisation avec Spectroscopie FTIR

Les résultats sur la structure des phases de nos échantillons ont été confirmés également par les mesures obtenues par spectroscopie FTIR. Les spectres infrarouges des films multicouches de TiO₂ traités thermiquement à des températures de 500 et 600°C pendant 1h sont représentés sur la figure 5. Notons que le spectre infrarouge du substrat de verre a été soustrait des données FTIR. Les pics visibles des bandes 422 cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ correspondent bien aux vibrations d'élongation "stretching" des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti de l'anatase comme c'est rapporté par la littérature. Nous remarquons également, à travers l'évolution de ces pics, que la cristallinité des films minces multicouches augmente avec la température du recuit.

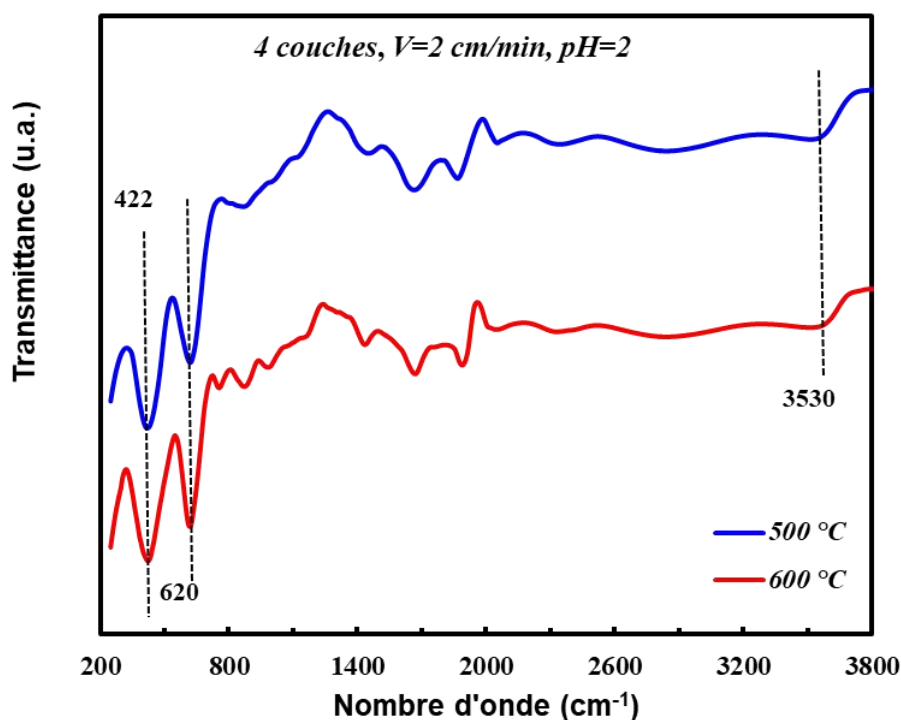


Figure IV.3 : Spectres FTIR des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à différentes températures.

IV.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE(MEB)

Les micrographies MEB représentées sur la figure 6 montrent l'aspect morphologique des surfaces des films multicouches de TiO₂, recuits à 500°C et 600°C. Ces films sont caractérisés par un dépôt homogène avec une structure dense. L'influence de la température de recuit sur la morphologie de la surface des films est bien visible. En effet, les films recuits à 500°C (figure 6.a) présentent une structure homogène avec des grains réguliers et bien définis de tailles inférieures à 50 nm et au sein de laquelle quelques pores sont observables. Cependant, les films recuits à 600°C (figure IV.b)

présente une structure qui semble être moins homogène avec des pores de petites tailles réparties abondamment et des grains irréguliers de tailles ne dépassant pas les 30 nm. De même, les contacts inter-granulaires diminuent dus probablement à l'élimination des produits organiques. La réduction de la taille des grains peut être expliquée par une nouvelle restructuration des cristallites (éclatement de grains) et un début de changement de phase au voisinage de 600°C.

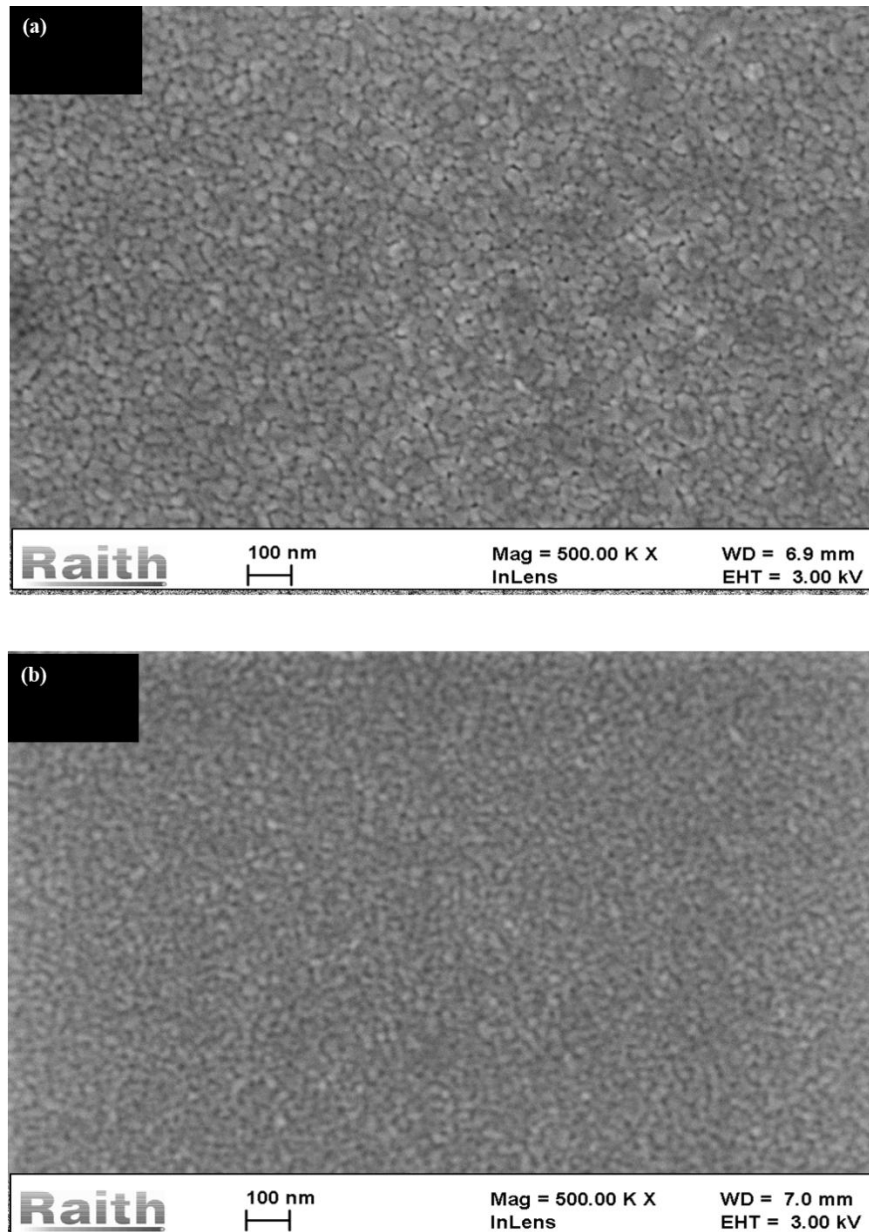


Figure IV.4 : Micrographies MEB des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à des températures : (a) 500°C et (b) 600°C

IV.3 CONCLUSION

Le dépôt de multicouches favorise une structure plus dense, plus épaisse, plus cohérente et énergétiquement stable. L'analyse structurale des films, effectuée par diffraction des rayons X associée aux spectroscopies Raman et FTIR, a révélé que tous les films cristallisés sont de structure anatase et que leur cristallinité s'améliore avec la température de recuit. L'analyse morphologique par la microscopie MEB a montré que tous les films sont homogènes et une structure dense avec qui varie avec l'augmentation de la température du recuit. Mais la réduction de la taille des grains peut être expliquée par une nouvelle restructuration des cristallites (éclatement de grains) et un début de changement de phase vers la phase rutil et ce au voisinage de 600°C.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons synthétisé avec succès des couches minces de TiO₂ nano-structurées déposés sur des substrats en verre par le procédé sol-gel. Les motivations principales de ce travail portaient sur l'optimisation des paramètres de synthèse en particulier la température de recuit pour l'obtention des couches minces de bonne qualité ayant des caractéristiques prometteuses pour des applications en photonique. En effet, l'influence de la température du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des films de TiO₂ a été étudiée.

L'effet de ce paramètre « température de recuit » sur les propriétés physiques à savoir structurales et morphologiques a été investigué en utilisant des moyens de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie FTIR et la microscopie à balayage électronique MEB. L'analyse structurale des films, effectuée par diffraction des rayons X associée aux spectroscopies Raman et FTIR, a révélé que tous les films non traités ou traités thermiquement pendant 1h à 300°C sont amorphes. Cependant, les films recuits à 500°C et 600°C sont de structure anatase et que leur cristallinité s'améliore avec la température de recuit. L'analyse morphologique par la microscopie MEB a montré que tous les films sont homogènes avec une morphologie qui reste relativement influencée par l'augmentation de la température du recuit.

Les résultats acquis au cours de ce travail ouvrent la voie à plusieurs perspectives. Tout d'abord, il est essentiel de comprendre parfaitement l'effet des paramètres de synthèse sur les performances optiques des films de TiO₂. Pour cela il est souhaitable de faire une étude systématique sur l'effet de la température et du pH sur les propriétés électriques et optiques des films TiO₂ pour des éventuelles applications en photovoltaïques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.
- [2] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [3] KEBAILI Selma, Mémoire de Master, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, le 02 juillet 2017.
- [4] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, Chem. Rev., Vol. 95 (1995), 735-758.
- [5] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32 (2004), 33-177.
- [6] C. Pighini, “Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.” phdthesis, Université de Bourgogne, 2006.
- [7] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26, 1279.
- [8] Y. RAN, P. KWANG, G .J. KIM, Thin Solid Films, 484, (2005), 34-38.
- [9] S.-D. Mo and W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” Phys. Rev. B, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995.
- [10] H. Zhang and J. Banfield, “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂,” Journal of Physical Chemistry B 104, 3481 (2000).
- [11] H. Zhang and J. Banfield, “Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” Journal of Materials Chemistry 8(9), 2073 (1998).
- [12] H. Zhang, J. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104 (2000), 3481.
- [13] A. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss, Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water, Journal of Chemical Theory and Computation, Vol. 1 (2005), 107.
- [14] A. Barnard, L. A. Curtiss, Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry, Nano Letters, Vol. 5 (2005), 1261.
- [15] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. Freeman, Electronic and optical properties of anatase TiO₂, Phys. Rev. B, vol. 61 (2000), 7459-7465.

- [16] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75 (1994), 2042.
- [17] G. L. Chiarello, A. D. Paola, L. Palmisano, E. Selli, Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, Vol. 10 (2011), 355-360.
- [18] D. G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh, Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 193 (2002), 287-292.
- [19] Z. Wang, U. Helmersson, P. Käll, Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Aqueous Sol–Gel Process at Low Temperature, *Thin Solid Films*, Vol. 405 (2002), 50-54.
- [20] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 77 (2003), 938-944.
- [21] Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *J. Mater. Chem.*, Vol. 13 (2003), 608-613.
- [22] P. Simon, synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser : étude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de doctorat (2011), Université Paris Sud XI Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud, 12-13.
- [23] K. Eufinger, Effect of deposition conditions and doping on the structure, optical properties and photocatalytic activity of d.c. magnetron sputtered TiO₂ thin films, Thesis (2007) : Diss. doct. Wetenschappen (natuurkunde), Gent.
- [24] S. Schiller, G. Beister, S. Schneider, W. Sieber, Features of in situ measurements on absorbing TiO_x films produced by reactive d.c. magnetron-plasmatron sputtering, *Thin Solid Films*, Vol. 72 (1980), 475-483.
- [25] N. Sbai, J. Perriere, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, and M.C. Bernard, Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on LaAlO₃ substrate, *J. Appl. Phys.* Vol. 104 (2008), 033529.
- [26] M. N. Alexander, D. F. Holcomb, Semiconductor-to-metal transition in n-type group IV semiconductors, *Rev.Mod. Phys.* Vol. 40 (1968), 815-829.
- [27] R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, Electrical properties of titanium dioxide semiconductors, *Phys. Rev.*, Vol. 91 (1953), 793-802.
- [28] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.P. Jolivet, Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media, *J. Mater. Chem.*, Vol. 11 (2001) 1116-1121.
- [29] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius et K. Hristovski, Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products, *Environmental Science and Technology*, Vol. 46 (2012), 2242-2250.
- [30] «TZ Minerals International PTY LTD,» Press Release, (2012).

- [31] A. A. Shah, A. Ali Umar, M. Mat Salleh, Porous (001)-faceted anatase TiO₂ nanorice thin film for efficient dye-sensitized solar cell, EPJ Photovoltaics, Vol. 7 (2016), 70501.
- [32] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J. M. Herrmann, Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods, Materials Research Bulletin, Vol. 39 (2004), 1445-1458.
- [33] A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, J. Photobiol. C. Photochem. Rev., Vol. 1 (2000), 1-21.
- [34] R. Jourdani, A. Outzourhit, A. Oueriagli, D. Aitelhabti, E. L. Ameziane, S. Barazzouk, S. Hotchandani, Structural, optical and electrochromic properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by spin coating, Active and Passive Electronic Components, Vol. 27 (2004), 125-131.
- [35] S. H. Jeong, J. K. Kim, B. S. Kim, S. H. Shim, B. T. Lee, Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using RF magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating, Vacuum 76 (2004), 507-515.
- [36] N. Kumazawa, M. R. Islam, M. Takeuchi, Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor, J. Electroanal. Chem., Vol. 472 (1999), 137-141.
- [37] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian, R. K. Y. Fu, L. P. Wang, P. K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition, Surface and Coatings Technology, Vol. 156 (2002), 295-300.
- [38] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman, Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm, Optical Materials, Vol. 12 (1999), 1-18.
- [39] P. P. Hermann and D. Wildmann, Fabrication of Planar Dielectric Waveguides with High Optical Damage Threshold, IEEE J. Quant. Electron, Vol. 19 (1983), 1735.
- [40] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmelty, New low emissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, Thin solid films, Vol. 351 (1999), 254-259.
- [41] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, Surface and coatings technology, Vol. 112 (1999), 261-266.
- [42] D.P. Partlow, T.W. O'Keeffe, Thirty-seven layer optical filter from polymerized solgel solutions, Appl. Opt., Vol. 29 (1990), 1526-1530.
- [43] A. Brudnik, H. Czternastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, Plasma-emission-controlled D.C Magnetron Sputtering of TiO₂-X thin films, Thin Solid Films, Vol. 199 (1991), 45-58.
- [44] X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, Photonic crystal structures in titanium dioxide (TiO₂) and their optimal design Optics Express, Vol. 13 (2005), 1486.
- [45] J. J. Ebelmen, Sur les éthers siliciques, C. R. Acad Sci., Vol. 19 (1844), 398-400.

- [46] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities, *Physica E.*, Vol. 13 (2002), 403-407.
- [47] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission, *Nano letters*. Vol. 1 (2001), 309-314.
- [48] L. Banyai, S. W. Koch, *Semiconductors Quantum Dots*, World Scientific Publishing (1993), Singapore.
- [49] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. H. Foitzik, E. Langer, B. Bunsenges, Quantized fractal aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids *Phys. Chem.*, Vol. 102 (1998), 85-95.
- [50] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel Process, *Chem. Rev.*, Vol. 90 (1990), 33-72.
- [51] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press (1990), San Diego.
- [52] M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides, *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, John Wiley & Sons, New York (1992), 23-45.
- [53] J. Livage, les procédés sol-gel : De l'art du feu à la chimie douce, *L'actualité chimique*. Société Chimique de France, Paris, n°. 10 (1997), 4-10.
- [54] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic press (1978), London.
- [55] R. C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100 (1988), 1-15.
- [56] C. Sanchez, J. Livage, Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors, *New J. Chem.* Vol. 14 (1990), 513-521.
- [57] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18 (1988), 259-341.
- [58] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alcoxide precursors, *J. of Non-Cristalline Solids*, Vol. 100 (1988), 65-76.
- [59] D. Gallagher, T. A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia*, Vol. 43 (1989), 298-304.
- [60] P. Colomban, Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders, *L'industrie céramique* n°. 792 (1985), 186-197.
- [61] B. E. Yoldas, Modification of polymer-gel structures, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 63 (1984), 145-154.
- [62] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. of Non-Cristalline Solids*, Vol. 87 (1986), 185.

- [63] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, J. Appl. Phys., Vol. 49 (1978), 3993.
- [64] L. D. Landau, V. G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, Acta physicochimica, URSS, Vol. 17 (1942), 42-54.
- [65] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147 (1992) 424-436.
- [66] L. C. Klein, Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [67] W. L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol. 17 (1913), 43–57.
- [68] J. Debray, Conception d'une expérience de topographie aux rayons X, Published 2 December 2010, Physics.
- [69] M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'ingénieur : Traité analyse et caractérisation (2000), Article P. 2845.
- [70] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, Techniques de l'Ingénieur (1995).